C-14- UND AR-39- GEHALTE IN EINEM GRUNDWASSERLEITER DES SAARLANDES

Vergleich zweier Grundwasserdatierungsmethoden

Markus Forster

1984

Diss München

C-14- UND AR-39- GEHALTE IN EINEM GRUNDWASSERLEITER DES SAARLANDES - VERGLEICH ZWEIER GRUNDWASSERDATIERUNGSMETHODEN

Dissertation der Fakultät Physik
Ludwig-Maximilians-Universität München

Vorgelegt von
Markus Forster
Aldersbach

München den 25.11.1983

1.Berichterstatter: Prof. Dr. H. Moser
2.Berichterstatter: Prof. Dr. S. Skorka

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.1984

drucken + binden
gmbh
Schellingstraße 23
8000 München 40

Seite

1. Einführung
1.1 Bedeutung der Altersbestimmung von Grundwässern 5
1.2 Möglichkeiten der Altersbestimmung von Grundwässern 5
1.2.1 Hydraulische Methode 5
1.2.2 Tracermethode 6
1.3 Direkte Bestimmung des Grundwasseralters durch die Messung von Isotopengehalten 7
1.3.1 Prinzipien der Altersbestimmung durch Umweltisotope 7
1.3.2 Bisher verwendete Umweltisotope, ihre Datierungsbereiche und die mit der Datierung verbundenen grundsätzlichen Schwierigkeiten 8
1.3.2.1 Datierung mit ^{2}H und ^{18}O 11
1.3.2.2 Datierung mit ^{3}H und ^{85}Kr 12
1.3.2.3 Datierung mit ^{14}C 14
1.3.2.4 Eignung des Isotops ^{39}Ar für hydrologische Untersuchungen 17
1.4 Aufgabenstellung 18

2. Übersicht der bisherigen Kenntnisse über Ar und seine Isotope in der Hydrosphäre 19
2.1 Allgemeine Eigenschaften von Argon und seinen Isotopen 19
2.2 Entstehung und Verteilung von ^{39}Ar in der Atmosphäre 21
2.3 Entstehung von Ar-Isotopen in der Lithosphäre 24
2.4 Bisherige vergleichende Untersuchungen von ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalten im Grundwasser 25

3. Abschätzung der unterirdisch produzierten ^{39}Ar-Gehalte im Wasser verschiedener Grundwasserleiter 26
3.1 Allgemeines zur unterirdischen ^{39}Ar- Produktion und Angaben zur Konzentration von U,Th und K in Gesteinen 27
3.2 Bestimmung der Neutronenraten 29

3.3 Produktion von ^{39}Ar im Gestein 30
3.4 ^{39}Ar-Gleichgewichtsgehalte im Grundwasserleiter 32

4. Zur Interpretation der Gehalte verschiedener Umweltisotope im Grundwasser, unter besonderer Berücksichtigung des ^{39}Ar-Gehalts 37
4.1 Modellmäßige Erfassung von Grundwasserverweilzeiten 37
4.2 Bestimmung der Anteile von Mischwässern verschiedener Verweilzeit aus dem Vergleich der Gehalte von ^{85}Kr, ^{3}H, ^{39}Ar und ^{14}C 44

5. Untersuchungen in Grundwasserleitern des Saarlandes 46
5.1 Zur Auswahl des Untersuchungsgebietes 46
5.2 Geologischer Aufbau, hydrogeologische und hydrologische Situation 46
5.3 Wasserchemie der Grundwässer 52
5.3.1 Die Lösung von Dolomit ($Ca\text{-}Mg\text{-}(CO_3)_2$) 57
5.3.2 Die Lösung von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 58
5.3.3 Die Lösung von Calcit ($CaCO_3$) 60
5.4 ^{3}H-, ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Grundwässer 62
5.4.1 ^{3}H-Gehalte der Grundwässer des offenen und überdeckten Sandsteingrundwasserleiters 62
5.4.2 ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der untersuchten Wässer 66
5.5 ^{13}C-Gehalte im Gestein und in dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff 71
5.5.1 ^{13}C-Gehalte in den Gesteinen der Schichten des Grundwasserleiters 71
5.5.2 Gewichtung der ^{13}C-Gehalte im Gestein nach der Mächtigkeit der erbohrten Schichten des Grundwasserleiters und nach der im Grundwasser gelösten Ca-Ionenkonzentration 73
5.5.3 ^{13}C-Gehalte des im Wasser gelösten Kohlenstoffs 77
5.5.4 Vergleich der im Kohlenstoff des Wassers gemessenen ^{13}C-Gehalte mit den nach dem Isotopenmischungsmodell und dem Isotopenaustauschmodell errechneten $\delta^{13}C$-Werten 79
5.6 ^{14}C-Anfangsgehalte der untersuchten Grundwässer 81

5.7 ^{39}Ar-, ^{14}C- und ^{85}Kr-Gehalte und mittlere Verweilzeiten der Grundwässer 88

5.7.1 Auswahl der Probennahmestellen für ^{39}Ar- Bestimmungen 88

5.7.2 Isotopengehalte und mittlere Verweilzeiten der ausgewählten Grundwässer 91

5.7.3 Mittlere Verweilzeiten anderer auf ihre ^{14}C- und ^{3}H-Gehalte untersuchter Grundwässer 96

5.8 Abschätzung der Zumischung von artesischem Tiefenwasser zu Wässern geringer Verweilzeit in einigen Tiefbohrungen des Bliestales 101

5.9 Zusammenfassende Betrachtung der Grundwasserverhältnisse im Untersuchungsgebiet 102

6. Zusammenfassung 107

7. Anhang I 111

7.1 Einleitung 111

7.2 Isotopenverhältnisänderung von stabilen Isotopen durch deren unterirdische Produktion 111

7.3 Abschätzung des Gleichgewichtsgehalts der unterirdisch produzierten Isotope ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl 113

7.4 Ausblick 117

8. Anhang II 119

Modelle zur Korrektur des ^{14}C-Anfangsgehalts

8.1 Chemiemischungsmodell 119

8.2 Isotopenmischungsmodell 120

8.3 Isotopenaustauschmodell 120

9. Anhang III
9.1 Tabelle der chemischen Inhaltsstoffe der untersuchten Wässer 123
9.2 Tabelle der Isotopengehalte der untersuchten Wässer 124

10. Anhang IV
10.1 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen 125
10.2 Diagramm der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ 127

11. Danksagung 128

12. Literaturverzeichnis 130

1. Einführung

1.1 Bedeutung der Altersbestimmung von Grundwässern

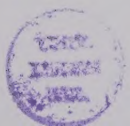
Untersuchungen des Wasserkreislaufs, insbesondere von Fließvorgängen des Wassers im Untergrund, sind notwendige Vorbedingung sowohl für die sinnvolle Nutzung von Grundwasservorkommen als auch im Zusammenhang mit der Entsorgung von Abfällen.
Faßt man die Zeit zwischen dem Versickern von Niederschlägen und der Förderung von Grundwasser aus einem Brunnen als "Alter" dieses Wassers auf, so kann mit dem Grundwasseralter die Zeit bezeichnet werden, in der eine gegenseitige Beeinflussung von Atmosphäre, Oberflächenwasser und Grundwasser stattfindet.

1.2 Möglichkeiten der Altersbestimmung von Grundwässern

Fließvorgänge von Wasser im Untergrund können indirekt u.a. durch die Ermittlung der Parameter (Druck, Wasserfüllung und Klüftigkeit des Grundwasserleiters) erfaßt werden, die das Fließen von Wasser im Untergrund ermöglichen. Durch Markierung, d.h. durch die Zugabe von Stoffen (Tracern), die im Wasser noch in geringer Konzentration nachgewiesen werden können, wird das Grundwasseralter direkt aus der Differenz zwischen Markierungszeit und -ort und dem Zeitpunkt und Ort der Probennahme im untersuchten Wasser ermittelt.

1.2.1 Hydraulische Methode

Um Grundwasserfließgeschwindigkeiten nach der hydraulischen Methode zu ermitteln, müssen die Parameter des Grundwasserleiters ermittelt werden, die den Fließvorgang bestimmen. Sie können nach vereinfachenden Annahmen über die Ausbildung eines Druckgefälles im Grundwasserleiter aus Pumpversuchen von Brunnen ermittelt werden. Über das Darcy'sche Gesetz ist der Zusammenhang zwischen der Höhe der Absenkung des Grundwasserspiegels und der Filtergeschwindigkeit d.h. des auf den Querschnitt des Grundwasserleiters bezogenen Grundwasserabflusses, gegeben (vgl. auch SEILER, 1968).



$$v_f = K \cdot (\Delta h / \Delta l) \qquad \text{(Gl. 1.1)}$$

Darin ist:

v_f	Filtergeschwindigkeit (m/a)
K	Durchlässigkeitsbeiwert (m/a)
$\Delta h/\Delta l$	Gradient des Grundwasserspiegels

Nach Annahmen zur Entfernung des Einzugsgebietes des untersuchten Grundwasserleiters und zur effektiven Porosität kann auf das Alter der geförderten Grundwässer geschlossen werden.

1.2.2 Tracermethode

Durch die Markierung von Wasser im Einzugsgebiet des beobachteten Brunnens, durch die Bestimmung des Durchgangszeitpunktes des Schwerpunkts der Tracerkonzentration und durch die Bestimmung der Zeitverteilung des Tracerdurchganges im geförderten Brunnenwasser kann die Filtergeschwindigkeit des Wassers im Grundwasserleiter ermittelt werden.
Die Filtergeschwindigkeit v_f des Grundwassers kann außerdem z.B. auch in einer einzigen Bohrung aus der Konzentrationsabnahme eines in diese Bohrung zugegebenen Tracers, in Abhängigkeit von der verstrichenen Zeit, ermittelt werden (z.B. MOSER & RAUERT,1980).

$$v_f = \frac{D}{4 \cdot a \cdot t} \cdot \ln \frac{c_o}{c_t} \qquad \text{(Gl. 1.2)}$$

Darin ist:

D	Bohrlochdurchmesser
a	Umrechnungsfaktor, der die Verzerrung des Grundwasserströmungsfeldes durch die Bohrung berücksichtigt
c_o	Tracerkonzentration zu Beginn
c_t	und Ende der Beobachtungszeit t

1.3 Direkte Bestimmung des Grundwasseralters durch die Messung von Isotopengehalten

Durch ihre Isotopengehalte sind Niederschläge zeitlich und örtlich markiert, sodaß sie als Tracer zur Datierung von Grundwasser verwendet werden können.

1.3.1 Prinzipien der Altersbestimmung durch Umweltisotope

Die Isotopengehalte im Niederschlag und auch ihr zeitliches Verhalten stellen den Isotopen-Input in einen Grundwasserleiter dar. Im Grundwasserleiter findet dann i.a. eine Durchmischung von Grundwasserkomponenten verschiedenen Alters statt. Wird der Isotopengehalt im Wasser eines Förderbrunnens bestimmt, so wird die Höhe des Isotopengehaltes, wie auch sein zeitliches Verhalten (Outputfunktion), von den Durchmischungsvorgängen und der seit dem Versickern des Niederschlages verstrichenen Zeit abhängen.
Die natürlichen Durchmischungsvorgänge in Grundwasserleitern werden durch Modelle der Fließbewegung angenähert. Im Falle der zeitlichen Änderung der Inputfunktion stabiler Isotope kann z.B. aus der Phasenverschiebung und dem Amplitudenverhältnis von Input- und Outputfunktion eine modellabhängige Altersangabe abgeleitet werden. Bei radioaktiv zerfallenden Umweltisotopen ergibt sich eine modellabhängige Altersangabe des beprobten Grundwassers direkt aus dem Vergleich von
Input- und Outputkonzentration. Meist gibt bei der Altersbestimmung mit radioaktiven Umweltisotopen die Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalles eine Zeitskala vor, die durch die Nachweismöglichkeiten des Isotopes begrenzt wird. So ergibt sich für die Annahme einer einfachen Altersverteilung, in der die Gehaltsabnahme eines Isotopes nur vom radioaktiven Zerfall und nicht von Durchmischungsvorgängen von Wässern verschiedenen Alters abhängt:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \left(\frac{A_o}{A_m}\right) \qquad \text{(Gl. 1.3)}$$

Darin ist:

t	Grundwasseralter
$T_{1/2}$	Halbwertszeit des radioaktiven Isotops
A_o	Anfangsgehalt des Isotops zum Zeitpunkt t_o
A_m	Gehalt des Isotops beim Meßzeitzeitpunkt

Für die Datierung von radioaktiven Isotopen wird angenommen, daß die Höhe des Anfangsgehaltes A_o konstant bzw. seine zeitliche Änderung genau bekannt ist. Da dies oft nur eingeschränkt der Fall ist, hängt die Interpretation der Gehalte von Umweltisotopen von der Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Inputfunktion ab.

1.3.2 Bisher verwendete Umweltisotope, ihre Datierungsbereiche und die mit der Datierung verbundenen grundsätzlichen Schwierigkeiten

Die wesentlichen, für Untersuchungen des Grundwasseralters verwendeten oder verwendbaren Umweltisotope sind in der folgenden Tabelle, zusammen mit ihrem ungefähren, auf das häufigste Isotop bezogenen Gehalt in Grundwasser aufgeführt. Angegeben sind im Falle radioaktiv zerfallender Umweltisotope deren Halbwertszeit und die Gehalte, die die Grundlage zur zeitlichen Einteilung der Grundwässer darstellen.

Isotop	Halbwertszeit (a)	Isotopengehalt im Grundwasser	
^{2}H	-	$90\text{-}170 \cdot 10^{-6}$	($^{2}H/^{1}H$)
^{3}H	12.46	$0\text{-}2 \cdot 10^{-16}$	($^{3}H/^{1}H$)
^{13}C	-	$10960\text{-}11320 \cdot 10^{-6}$	($^{13}C/^{12}C$
^{14}C	5730	$0\text{-}1.2 \cdot 10^{-12}$	($^{14}C/^{12}C$
^{18}O	-	$1880\text{-}2010 \cdot 10^{-6}$	($^{18}O/^{16}O$
^{32}Si	100-700	$0\text{-}2 \cdot 10^{-16}$	($^{32}Si/Si$
^{36}Cl	$3 \cdot 10^{5}$	$0\text{-}2 \cdot 10^{-12}$	($^{36}Cl/Cl$
^{39}Ar	269	$0\text{-}2 \cdot 10^{-14}$	($^{39}Ar/Ar$
^{81}Kr	$2.1 \cdot 10^{5}$	$0\text{-}6 \cdot 10^{-13}$	($^{81}Kr/Kr$
^{85}Kr	10.76	$0\text{-}3 \cdot 10^{-10}$	($^{85}Kr/Kr$

Tab.(1): Charakteristische Daten einiger Umweltisotope im Grundwasser. Die angegebenen Gehalte beziehen sich auf die Summe der Isotope eines Elementes (nach: MOSER & RAUERT,1983).

Die in Tab.(1) angegebenen Isotopengehalte bleiben bei Lösungsvorgängen eines Elementes, z.B. bei der Lösung atmosphärischer Gase in Wasser bis auf Fraktionierungsvorgänge ungeändert.
Die Messung der natürlichen Isotopengehalte geschieht meist im Bezug auf einen in der Natur existierenden Standard (vgl. MOSER & RAUERT,1980). Der gemessene Isotopengehalt wird dann in Relation zu diesem Standard in (%) oder (o/oo) angegeben.
Bei den stabilen Umweltisotopen wird eine massenspektrometrische Verhältnismessung durchgeführt. Dabei wird die relative Differenz zwischen dem Isotopengehalt in einem Standard ($R_{Stand.}$) und dem in der Probe vorliegenden Isotopengehalt (R_{Probe}) als sogenannter δ-Wert angegeben:

$$\delta = \frac{R_{Probe} - R_{Stand.}}{R_{Stand.}} \cdot 1000 \text{ (o/oo)} \qquad \text{(Gl. 1.4)}$$

Für $\delta^{2}H$ und $\delta^{18}O$ wird gegenüber dem Standard "V-SMOW" (Vienna Standard Mean Ocean Water) gemessen. Für die Bestimmung des ^{13}C-Gehalts wird i.a. der "PDB"-Standard (Peedee Belemnite Formation) verwendet.

Der Gehalt radioaktiver Umweltisotope wird meist in speziellen Zählrohren und Flüssigkeitsszintillationszählern sehr niederer Nullprobenzählrate und möglichst großen Probenvolumens bestimmt. Der gemessene Isotopengehalt ergibt sich dann aus der Netto-Zählrate und wird über den Wirkungsgrad der Zählung direkt errechnet. In letzter Zeit ist auch begonnen worden, die Isotopengehalte von ^{14}C und ^{36}Cl in Beschleunigern und die von ^{39}Ar durch Laseranregung zu bestimmen. Diese Verfahren sind noch nicht als Routineverfahren eingeführt, versprechen aber eine deutliche Senkung der benötigten Probenmenge bei gleicher Meßgenauigkeit (vgl. BROWN et al.,1981; HURST et al.,1980).

Tab.(2) gibt die bei Gehaltsbestimmungen von radioaktiven Umweltisotopen verwendeten Maßeinheiten an.

Isotop	Einheit	Aktivität bzw. Isotopengehalt	
^{3}H	1 TU	7.2	($dpm\ ^{3}H/l\ H_2O$)
^{14}C	$100\%\ ^{14}C_{mod.}$	13.56	($dpm\ ^{14}C/g\ C$)
^{32}Si	-	300-650	$dpm\ ^{32}Si/kg.SiO_2$
^{36}Cl	-	$2.8 \cdot 10^{9}$	$^{36}Cl/g\ Cl$
^{39}Ar	$100\%\ ^{39}Ar$	0.11	($dpm\ ^{39}Ar/l\ Ar$)
^{81}Kr	-	0.1	($dpm\ ^{81}Kr/ml\ Kr$)
^{85}Kr	$100\%\ ^{85}Kr_{mod.}$	32	($dpm\ ^{85}Kr/ml\ Kr$)

("dpm" = disintegrations per minute)

Tab.(2): Gebräuchliche Maßeinheiten für den Gehalt radioaktiver Umweltisotope (aus: MOSER & RAUERT, 1980).

Für detaillierte Angaben zur Probenpräparation und -messung muß auf spezielle Arbeiten verwiesen werden (z.B. EICHINGER et al., 1980a und 1980b; RAUERT, 1980; WOLF et al., 1981; OESCHGER et al., 1974; LOOSLI & OESCHGER, 1978; LOOSLI, 1979; CLAUSEN, 1973; LAL et al., 1970).

1.3.2.1 Datierung mit ^{2}H und ^{18}O

Der Gehalt von ^{2}H und ^{18}O in Niederschlägen hängt u.a. von der Bildungstemperatur des Niederschlages ab. Damit variiert der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalt im Jahresrhythmus und ergibt einen sinusförmigen Inputgehalt in den Grundwasserleiter. Für den Fall einer Mischung des Niederschlages mit Grundwasser verschiedener Altersanteile ergibt sich eine phasenverschobene und in ihrer Amplitude gedämpfte Outputfunktion, die wie die Inputfunktion einen sinusförmigen jahreszeitlichen Gang aufweist. In diesem Fall kann die mittlere Verweilzeit (MVZ) des Grundwassers aus dem Dämpfungsverhältnis zwischen der Amplitude des Inputs (A_i) und der des Outputs (A_o) errechnet werden (SIEGENTHALER, 1971):

$$MVZ = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{(A_i)^2}{(A_o)^2} - 1} \qquad \text{(Gl. 1.5)}$$

ω = Kreisfrequenz

Die Altersbestimmung nach dieser Methode setzt Reihenmessungen des ^{2}H- und ^{18}O-Gehalts im Input- und Outputsystem voraus. Der Datierungsbereich liegt im Bereich von Monaten bis Jahren und orientiert sich stark an einzelnen, in ihren Isotopengehalten herausragenden Niederschlagsereignissen. Eine Datierung von Grundwasser durch die Bestimmung des ^{2}H- und ^{18}O-Gehalts ist auch durch langfristige und großräumige Klimaänderungen gegeben. So zeigen Wässer, die unter anderen klimatischen Bedingungen gebildet wurden, ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte, die gegenüber den heutigen Mittelwerten der Isotopengehalte in den Niederschlägen deutlich verschoben sind. Auf diese Weise können u.U. pleistozäne Wässer von holozänen Wässern unterschieden werden.
Die für die ^{2}H- und ^{18}O-Bestimmung notwendige Probenmenge beträgt ca.50ml Wasser.

1.3.2.2 Datierung mit ^{3}H und ^{85}Kr

Die Kernwaffentestserien in den Jahren 1952-1962 führten in den Niederschlägen zu einer Erhöhung des natürlichen ^{3}H-Gehalts von ca.6 TU auf Jahresmittelwerte von über 1000 TU in der Mitte der sechziger Jahre (ROETHER,1967; WEISS & JENKINS,1980). Die Einschränkung der Kernwaffenexperimente, Durchmischungsvorgänge in der Atmosphäre und Hydrosphäre, wie auch der radioaktive Zerfall von ^{3}H führten nach 1965 zu einer Verringerung des ^{3}H-Gehalts im Niederschlag. Der zeitliche Verlauf des ^{3}H-Niederschlagsgehalts ist als Beispiel in Abb.(1) angegeben. Dabei ist jeweils der ^{3}H-Anfangsgehalt in einen Grundwasserleiter dargestellt, dessen Grundwasserneubildung während des ganzen Jahres bzw. nur während der Wintermonate stattfindet.

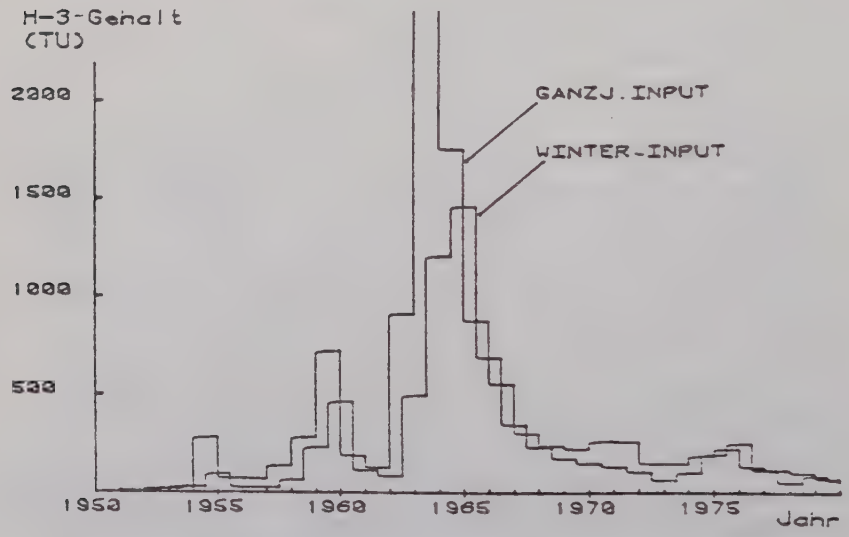


Abb.(1): ^{3}H-Inputfunktion in einen Grundwasserleiter, dessen Grundwasserneubildung ganzjährig bzw. nur während des Winters stattfindet. Zugrundegelegt sind die Jahresmittelwerte des ^{3}H-Gehalts in Niederschlägen Wiens bzw. in Niederschlägen, die in ihrem Isotopengehalt denen in Wien gleichen (aus: SALVAMOSER, 1982).

Einer Messung des ^{3}H-Gehalts in Wasser entsprechen nach Abb.(1) wegen der Zweideutigkeit der Inputfunktion zwei Zeitzuordnungen, sodaß allein durch die Bestimmung des ^{3}H-Gehalts in Grundwasser z.B. Anteile rezenter Wässer nicht eindeutig ermittelt werden können. Läßt sich diese Zweideutigkeit durch zusätzliche Informationen über den Grundwasserleiter aufheben, so kann der durch die ^{3}H-Gehalte datierbare Zeitbereich mit Jahren bis Jahrzehnten angegeben werden. Die Datierung mit ^{3}H kann auch durch eine zeitliche Reihe von Gehaltsbestimmungen präzisiert werden. In Abhängigkeit von der ^{3}H-Meßgenauigkeit und der geforderten Nachweisgrenze (15 bis 0.3 TU) wird ein Probenvolumen von 10 bis 1400ml H_2O benötigt.

Der atmosphärische Gehalt des Spaltproduktes ^{85}Kr stieg durch die zunehmende industrielle Nutzung der Kernenergie, insbesondere durch den vermehrten Einsatz von Wiederaufbereitungsanlagen zunächst linear mit 3.8dpm/mlKr pro Jahr an (SITTKUS & STOCKBURGER,1976). Die anschließende Verringerung dieses Anstiegs auf 2.2 dpm/ml Kr pro Jahr kann nicht eindeutig auf eine effektivere Abgasrückhaltung in den Aufbereitungsanlagen zurückgeführt werden (COLEMAN & LIBERACE,1966; OSCARSON,1973).

Im Gegensatz zur Inputfunktion von ^{3}H verläuft demnach die ^{85}Kr-Inputfunktion monoton steigend (Abb.(2)). Der ^{85}Kr-Gehalt in Grundwasser kann deshalb eindeutig einem Modellalter des Wassers zugeordnet werden. Entsprechend seiner Halbwertszeit und dem Verhältnis des atmosphärischen Gehalts zur Nachweisgrenze kann mit ^{85}Kr ein Modellalter des Grundwassers im Bereich von 1-2 Jahren bis zu Jahrzehnten bestimmt werden. Wegen des mit ^{3}H-Bestimmungen vergleichbaren Zeitbereiches und wegen der Eindeutigkeit des zu erhaltenden Modellalters kann mit der Bestimmung des ^{85}Kr-Gehalts im Grundwasser die durch die ^{3}H-Bestimmung gewonnene Abschätzung des Modellalters präzisiert werden. Im Zusammenhang mit ^{3}H-Bestimmungen kann aus einer ^{85}Kr-Gehaltsbestimmung zusätzlich eine Abschätzung des Anteiles zugemischter rezenter Wässer gemacht werden. Einer weiträumigen Anwendung von ^{85}Kr-Bestimmungen steht jedoch neben der derzeit benötigten Probenmenge von 200-1000 l Wasser auch die aufwendige Probenpräparation und Messung entgegen (vgl. SALVAMOSER, 1982).

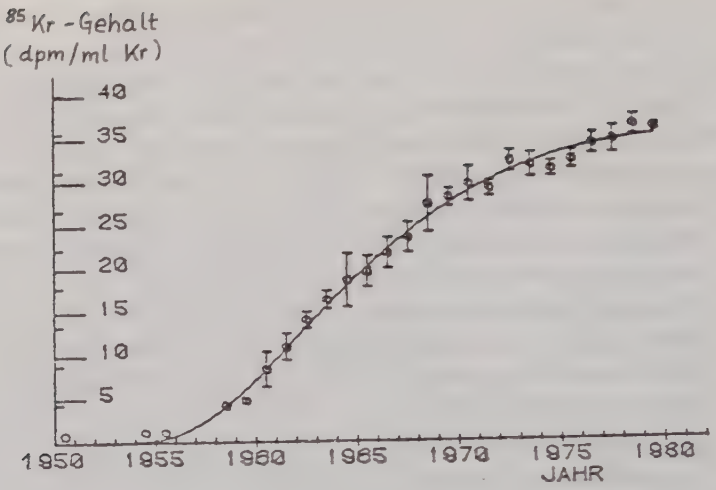


Abb.(2): Jahresmittelwerte des atmosphärischen ^{85}Kr-Gehalts (aus:SALVAMOSER,1982).

1.3.2.3 Datierung mit ^{14}C

Das Isotop ^{14}C wird durch die Wechselwirkung von Neutronen der sekundären kosmischen Strahlung mit den Stickstoffkernen der Atmosphäre produziert, wobei die Kernreaktion $^{14}N(n,p)^{14}C$ ausschlaggebend ist. Die natürliche Produktion von ^{14}C-Isotopen stand bis 1950 im Gleichgewicht mit dem radioaktiven Zerfall dieses Isotopes. Dieser ^{14}C-Gleichgewichtsgehalt im atmosphärischen CO_2 lag bei $100\%_{modern}$ und kennzeichnete ein Umweltisotop mit nahezu konstanter Inputfunktion. Durch die Kernwaffentestserien erfolgte seit 1954 die in Abb.(3) dargestellte ^{14}C-Gehaltsänderung im CO_2 der Atmosphäre. Wegen der großen Halbwertszeit ist die dargestellte Abnahme des atmosphärischen ^{14}C-Gehalts unwesentlich durch den radioaktiven Zerfall und wesentlich durch die "Verdünnung" von rezentem Kohlenstoff mit ^{14}C-armem bzw. -freiem Kohlenstoff begründet.

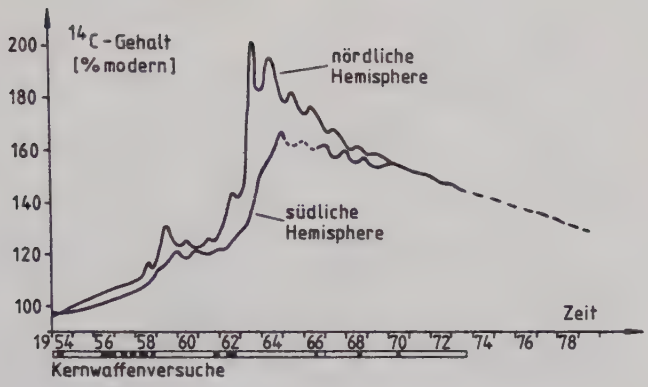


Abb.(3): Gehaltsänderung von ^{14}C im CO_2 der Atmosphäre während der Zeit 1954-1979. Schematisch sind die Zeitpunkte von oberirdischen Kernwaffenversuchen angegeben (aus: RAUERT,1980).

Die Halbwertszeit von ^{14}C erlaubt nach Gleichung (1.3) die Bestimmung von Grundwassermodellaltern bis ca. 45000 a und überdeckt damit den Altersbereich der meisten Grundwasservorkommen. Für die Bestimmung des ^{14}C-Gehalts in dem im Wasser gelösten Karbonat sind je nach Karbonatkonzentration in der Wasserprobe 10-200 l Wasser entsprechend ca. 4g C nötig. MÜNNICH (1957) wendete die Methode der ^{14}C-Datierung erstmals auf die im Grundwasser gelöste Menge anorganischen Kohlenstoffes an, um eine Aussage über die zwischen dem letzten atmosphärischen Kontakt und der Grundwasserentnahme verstrichenen Zeit zu erhalten. Wegen der chemischen Eigenschaften von Kohlenstoff ist der ^{14}C-Anfangsgehalt A_o in Gleichung (1.3) stark vom Chemismus der untersuchten Wässer, vom Karbonatanteil im Gestein des Grundwasserleiters und von Effekten des Kohlenstoffisotopenaustausches zwischen den Kohlenstoffkomponenten abhängig. Dies ist in Abb.(4) schematisch dargestellt und wird in Kap.8 (Anhang II) näher behandelt.

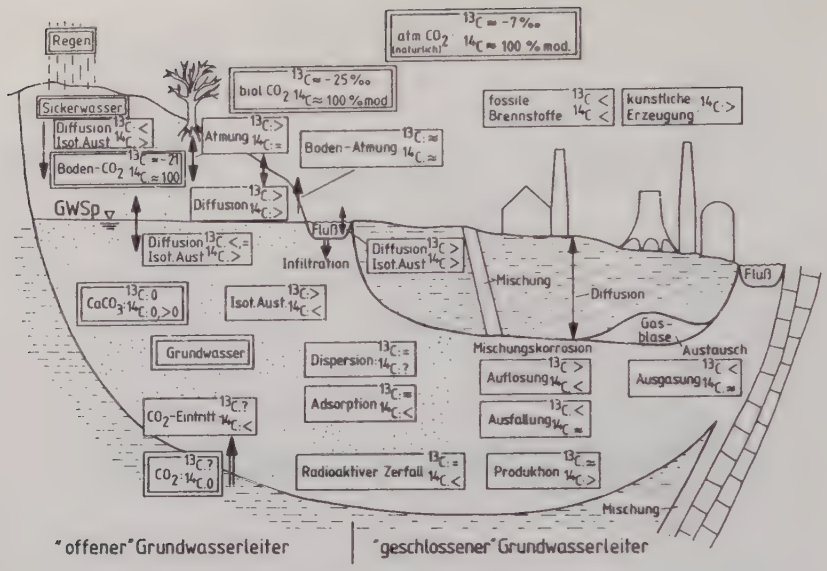


Abb.(4): Schematische Darstellung des Kohlenstoffkreislaufes. "GWSp" gibt den Grundwasserspiegel an. Angedeutet ist mit (>) und (<) die Zu- bzw. die Abnahme des ^{14}C- und ^{13}C-Gehalts bei den einzelnen Prozessen (aus: EICHINGER,1982).

Der wesentliche Prozess, der den ^{14}C-Gehalt des atmosphärischen CO_2 im Grundwasserleiter verändert, ist die Lösung von ^{14}C-freiem Karbonat aus dem Gestein. Durch die Bestimmung des ^{13}C-Gehalts können diese Lösungsvorgänge abgeschätzt und zur Korrektur des ^{14}C-Anfangsgehalts verwendet werden. Die zur Korrektur des ^{14}C-Anfangsgehalts verwendeten Modelle (vgl.Kap.8 (Anhang II)) orientieren sich am ^{13}C-Gehalt im Bodengas-CO_2, im Karbonat des Gesteines und am ^{13}C-Gehalt des im Grundwasser gelösten Karbonates. Im Falle des Bodengas-CO_2 wird angenommen, daß der ^{14}C-Gehalt um $100\%_{modern}$ liegt. Für Gesteinskarbonate wird i.a. vorausgesetzt, daß sie keinen meßbaren ^{14}C-Gehalt besitzen. Wegen des nur näherungsweise bestimmbaren ^{14}C-Anfangsgehalts ist der mit der ^{14}C-Methode datierbare Bereich ca.2000-45000 a. Neben dem angenommenen Strömungsmodell hängt die ^{14}C-Altersangabe aber zusätzlich von der Streuung und der Meßgenauigkeit der wasserchemischen Parameter ab.

Zur Vertiefung und zur Darstellung meßtechnischer Entwicklungen wird auf die spezielle Literatur der "Low-Level-Meßtechnik" verwiesen. Die in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen und Meßgeräte sind z.B. bei: EICHINGER et al.,1980a u.1980b; RAUERT,1980; WOLF et al.,1981; OESCHGER et al.,1974; LOOSLI & OESCHGER,1978 und LOOSLI,1979 beschrieben.

1.3.2.4 Eignung des Isotops ^{39}Ar für hydrologische Untersuchungen

Der atmosphärische Gehalt des Isotops ^{39}Ar ist örtlich und zeitlich weitgehend konstant. Der Gehalt von ^{39}Ar in dem im Grundwasser gelösten Edelgas Ar wird durch chemische Reaktionen zwischen dem Grundwasser und dem Grundwasserleiter nicht beeinflußt, sodaß dieses Isotop einen zeitlich konstanten Anfangsgehalt im Grundwasserleiter aufweist. Die Eignung von ^{39}Ar für die Datierung von Grundwässern ist zusätzlich noch durch die zwischen ^{85}Kr und ^{3}H einerseits und ^{14}C andererseits liegende Halbwertszeit von 269 a gegeben. Mit einer Nachweisgrenze von ca.4% modern erlaubt es die Bestimmung von Modellaltern zwischen ca. 50 und 1200 a. Trotz des hohen apparativen und präparativen Aufwandes wurden schon früh erste Bestimmungen des ^{39}Ar-Gehalts in Grundwasser durchgeführt, welche die Eignung dieses Isotops für hydrologische Untersuchungen, aber auch die mit seiner Anwendung verbundenen Schwierigkeiten zeigten (OESCHGER et al.,1974). So ergaben einzelne Bestimmungen des ^{39}Ar-Gehalts in Thermalwässern aus granitischen Grundwasserleitern ^{39}Ar-Gehalte, die den atmosphärischen Wert mehrfach überstiegen (LOOSLI,1979). Als Ursache dieser Erhöhung wird die in Kap.3 behandelte Kernreaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ im Gestein (vgl. BRERETON, 1970; LEDERER & SHIRLEY, 1978) angesehen. Die Neutronen stammen dabei aus der α- Strahlung von natürlichem Uran und Thorium, und aus den nachfolgenden (α,n)-Übergängen an leichten Atomkernen im Gestein des Grundwasserleiters. Die hohen Erwartungen an die aus ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen ableitbaren hydrologischen Aussagen wurden wegen der teilweise hohen Diskrepanzen zwischen den aus ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalten bestimmten Modellaltern in ein-und derselben Grundwasserprobe (LOOSLI,1979) wesentlich eingeschränkt (FLORKOWSKI,1981).

1.4 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollten zunächst die derzeitigen Kenntnisse über das Verhalten von Ar und seinen Isotopen in der Hydrosphäre zusammengestellt werden. Ausgehend von bisherigen Bestimmungen der ^{39}Ar-Gehalte in Grundwässern sollte dabei abgeschätzt werden, in welchen Grundwassersystemen und bei welchen U-, Th- und K-Konzentrationen unterirdisch produziertes ^{39}Ar die Anwendung der ^{39}Ar-Gehaltsbestimmung in der Hydrologie begrenzt.

Soweit die ^{39}Ar-Gehalte in Grundwasser allein auf den radioaktiven Zerfall und auf Durchmischungsvorgänge im Grundwasserleiter zurückzuführen sind, sollten die in Grundwasser zu erwartenden ^{39}Ar-Gehalte in bestehende Fließmodelle einbezogen werden. Daraus ergibt sich in Wässern mit Modellaltern zwischen ca. 50 und 1200 a eine Vergleichsmöglichkeit der Datierungsmethoden mit Umweltisotopen, speziell für die im Grundwasser vorliegenden Isotope ^{3}H, ^{85}Kr und ^{14}C.

Die in Grundwasser vorhandenen ^{39}Ar-, ^{85}Kr-, ^{3}H- und ^{14}C-Gehalte, sowie die Konzentrationen der chemischen Inhaltsstoffe der untersuchten Wässer sollten in einem auszuwählenden Grundwasserleiter bestimmt und mit den sich ergebenden Grundwassermodellaltern verglichen werden.

In die Interpretation und in die modellmäßige Betrachtung der Ergebnisse sollten dabei Korrekturmodelle für den ^{14}C-Anfangsgehalt, sowie Mischungsvorgänge verschieden alter Wasserkomponenten im Grundwasserleiter einbezogen werden.

2. Übersicht der bisherigen Kenntnisse über Ar und seine Isotope in der Hydrosphäre

2.1 Allgemeine Eigenschaften von Argon und seinen Isotopen

Die hohe atmosphärische Konzentration von Argon (0.93 Vol.% der atmosphärischen Edelgashäufigkeit) ist mit dem geringen Verlust von Argon durch Diffusion in das Weltall und seine ständige Neubildung zu erklären. Dabei ist die Lithosphäre als Argonquelle anzusehen, in der durch den ständigen Zerfall von ^{40}K:

$$^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar + \beta^-$$

eine allmähliche ^{40}Ar-Anreicherung stattfindet (nach SOKOLOV, 1971 (aus MAYER, 1977)).
Bei der Lösung von Argon in Wasser ergibt sich wegen der Gleichverteilung von atmosphärischem Argon in Oberflächenwasser eine Konzentration um 0.32 $cm^3Ar/l\ H_2O$. Mit steigender Temperatur und Salinität nimmt die Löslichkeit von Argon im Wasser ab (Abb.(5)). Diese Abnahme ist jedoch für Temperaturen und Salinitäten, wie sie in Grundwässern üblich sind, meist von sekundärer Bedeutung (vgl. RÖSLER & LANGE,1965; MAYER,1977).

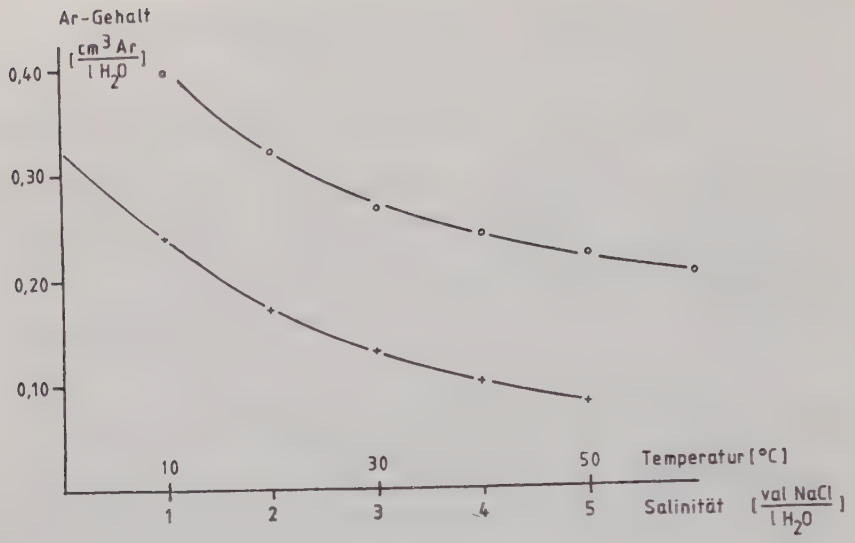


Abb.(5): Löslichkeit von Argon in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (o) und der Mineralisation (x) (hier der NaCl-Konzentration) des Wassers. Die Löslichkeit von Ar in Abhängigkeit von der Mineralisation gilt für eine Wassertemperatur von 20°C. Die Abhängigkeit des im Wasser gelösten Ar-Volumens gilt für eine Mineralisation des Wassers unter 0.2 val/l Wasser (aus Werten von MAYER, 1977).

Die Verteilung von Argon in der Lithosphäre schwankt entsprechend dem Anteil und der Art der gesteinsbildenden Minerale stark. So kann in magmatischen Gesteinen ein mineralgebundener Argonanteil von nur 0.09 Vol % und in Kalisalzen ein entsprechender Ar-Anteil von 0.2 Vol % fixiert sein.

Natürliches Argon besteht aus stabilen und radioaktiven Isotopen der Atommassen 33 bis 44. Nur ein Teil der Isotope ist aufgrund der relativen Isotopenhäufigkeiten, der natürlichen Variation der Isotopengehalte und der Halbwertszeit für Umweltuntersuchungen verwendbar (vgl.Tab.(3)).

In der Hydrosphäre ist nur der Gehalt von ^{39}Ar und, unter bestimmten Voraussetzungen (vgl. Kap.7 (Anhang I)), der von ^{37}Ar meßbaren Veränderungen unterworfen. Die Verhältnisse der stabilen Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar im Ar-Anteil des Grundwassers lassen wegen den Mengenverhältnissen auch dann keine Änderung erwarten, wenn sie in dem im Gestein vorhandenen Gas verschoben sind.

Isotop	relative Häufigkeit (Isotopen-%)	Halbwertszeit
^{36}Ar	0.337	-
^{37}Ar	-	35 d
^{38}Ar	0.063	-
^{39}Ar	-	269 a
^{40}Ar	99.6	-

Tab.(3): Umweltisotope von Argon. Angegeben ist die Halbwertszeit und bei stabilen Isotopen deren relative Isotopenhäufigkeit.

2.2 Entstehung und Verteilung von ^{39}Ar in der Atmosphäre

Die atmosphärische Produktion von ^{39}Ar geschieht vorwiegend durch die Einwirkung energiereicher Nukleonen ($\sim$ 10MeV) und Myonen auf die in der Atmosphäre vorhandenen Kerne von ^{40}Ar:

$$^{40}Ar(n,2n)^{39}Ar$$

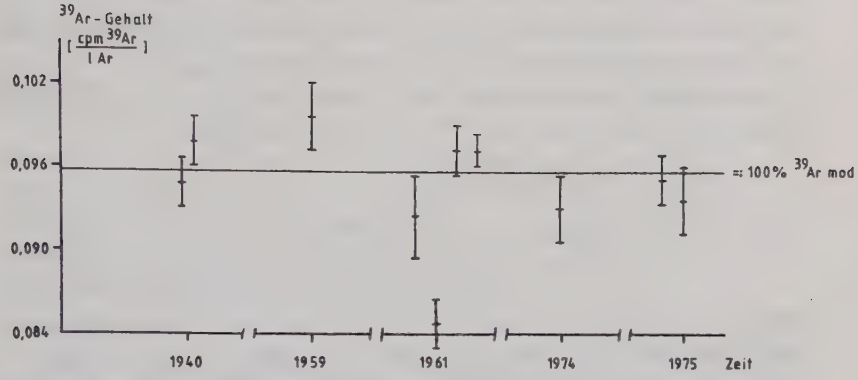
und $$^{40}Ar(n,np)^{39}Cl;\ ^{39}Cl \rightarrow {}^{39}Ar + \beta^-;T_{1/2}=55min.$$

sowie nach dem Spallationsprozeß (vgl. WINSBERG,1956a u.b):

$$^{40}Ar(\mu^-,n)^{39}Cl;$$

LOOSLI (1968) konnte u.a. zeigen, daß aus der (n,2n)-Reaktion eine atmosphärische Aktivität von 0.09 dpm ^{39}Ar/l Ar erwartet werden kann, während aus der (n,np)-Reaktion eine solche von maximal 0.02 dpm ^{39}Ar/l Ar abschätzbar ist.

Beide Produktionsarten für ^{39}Ar ergeben aufgrund der atmosphärischen Durchmischung unabhängig von der geographischen Breite einen konstanten Gleichgewichtswert für den atmosphärischen ^{39}Ar-Gehalt. Eine Abhängigkeit des ^{39}Ar-Gehalts von der geographischen Breite ist jedoch durch die myoneninduzierte Produktion von ^{39}Cl gegeben. Die Abschätzung des ^{39}Ar-Gehalts durch diese Reaktion zeigt in Abhängigkeit von der geographischen Breite eine Verdoppelung des ^{39}Cl-Gehalts von $1 \cdot 10^{-4}$ bei 0° auf $2 \cdot 10^{-4}$ Atome $^{39}Cl/cm^2 sec.$ bei 90° geographischer Breite (LOOSLI, 1968). Die dadurch induzierte Erhöhung des ^{39}Ar-Gehalts ist mit 10^{-3} dpm $^{39}Ar/l$ Ar jedoch vernachlässigbar gering und ergibt keine meßbare Breitenabhängigkeit des ^{39}Ar-Gehalts (LOOSLI, 1968). Selbst eine Produktionsrate von 0.03 dpm $^{39}Ar/l$ Ar, wie sie von LAL et al.,(1960) auf die Myonenreaktion zurückgeführt wurde, ist bei der zeitlichen Konstanz und Höhe des gemessenen atmosphärischen ^{39}Ar-Gehalts vernachlässigbar. Die zeitliche Konstanz des zu 0.112 +- 0.012 dpm $^{39}Ar/l$ Ar bestimmten atmosphärischen Gehalts ist in Abb.(6) verdeutlicht, in welcher der an Stichproben des Zeitbereiches 1940-1975 bestimmte atmosphärische ^{39}Ar-Gehalt dargestellt ist (nach Werten von WIEST, 1973 und LOOSLI, 1979).



Abb(6): Atmosphärischer ^{39}Ar-Gehalt vor, während und nach den Kernwaffenexperimenten (1952-1962). Die ^{39}Ar-Gehalte verschiedener atmosphärischer Proben sind als Zählraten mit ihrem Streubereich eingezeichnet. Die waagrechte Gerade entspricht dem Mittelwert aller Messungen.
Er wurde zu 0.11 dpm ^{39}Ar/l Ar bestimmt und gilt mit 100 % $^{39}Ar_{mod.}$ als Bezugsstandard
(Werte aus: LOOSLI, 1979).

Im Vergleich der atmosphärischen ^{39}Ar-Proben aus dem Jahr 1940 und nach 1960 wird an der Konstanz der Werte deutlich, daß die Kernwaffenexperimente, wie auch die friedliche Nutzung der Kernenergie keine meßbare Erhöhung des ^{39}Ar-Gehalts ergeben. Dies steht in Übereinstimmung mit der dafür maximal zu 5% abgeschätzten Erhöhung des ^{39}Ar-Gehalts (vgl. WIEST, 1973). Diese Erhöhung des ^{39}Ar-Gehalts wurde nach späteren und genaueren Bestimmungen auch als maximaler Wert für die künstliche Produktion von ^{39}Ar betrachtet (aus LOOSLI, 1979). Da der atmosphärische ^{39}Ar-Gehalt keine meßbare Schwankung durch anthropogene Erzeugung aufweist, kann aus Abb.(6) direkt gefolgert werden, daß die Inputfunktion von ^{39}Ar in Oberflächenwasser gleichverteilt und konstant bei 100% $^{39}Ar_{mod.}$ liegt.

2.3 Entstehung von Ar-Isotopen in der Lithosphäre

Für ^{36}Ar wird im Gegensatz zum atmosphärischen Isotopenverhältnis $^{40}Ar/^{36}Ar$, das sehr konstant bei ~295 liegt, in der Lithosphäre eine Erniedrigung dieses Verhältnisses durch ^{36}Ar liefernde Prozesse zwischen sekundär aus den α- Zerfällen der Uran- und Thoriumreihe entstehenden Neutronen und Cl-Isotopen im Gestein nachgewiesen (SHUKOLJUKOV, 1970; MAYER, 1977). Als wesentlicher Prozeß wird dabei die Produktion von ^{36}Cl nach der Reaktion

$$^{35}Cl(n,\gamma)^{36}Cl$$

und der anschließende Zerfall von ^{36}Cl zu ^{36}Ar:

$$^{36}Cl \longrightarrow {}^{36}Ar + \beta^-;\ T_{1/2} = 3.1 \cdot 10^5\ (a)$$

angesehen.
Der ^{38}Ar-Gehalt in dem im Gestein gebundenen Argon erhöht sich ebenfalls durch die Einwirkung von α- und n-Strahlung auf Cl-Isotope (z.B. nach $^{35}Cl(\alpha,p)^{38}Ar$ und $^{35}Cl(\alpha,n)^{38}K \longrightarrow {}^{38}Ar + \beta^+$ (vgl. Kap.7 (Anhang I)); SHUKOLJUKOV,1970; MAYER,1977).

Neben den stabilen Ar-Isotopen werden z.B. nach

$$^{40}Ca(n,\alpha)^{37}Ar;\ {}^{34}S(\alpha,n)^{37}Ar$$

und $^{39}K(n,p)^{39}Ar$

auch die radioaktiven Ar-Isotope in der Lithosphäre produziert, was im Falle von ^{39}Ar einen Gehalt in dem im Grundwasser gelösten Gas ergeben kann, der denjenigen der Atmosphäre mehrfach übersteigt (vgl. Kap.3).

2.4 Bisherige vergleichende Untersuchungen von ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalten im Grundwasser

Da die Bestimmung der ^{39}Ar-Isotopengehalte eine wichtige Ergänzung hydrologischer Untersuchungen mit ^{14}C, ^{3}H und ^{85}Kr sein kann, wurden hierzu frühzeitig vergleichende Isotopenuntersuchungen in Grundwasser durchgeführt. Dabei traten zum Teil Diskrepanzen auf, die eine hydrologische Anwendung von ^{39}Ar-Bestimmungen in Frage stellten.
So konnten die sich aus den ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalten ergebenden unterschiedlichen Grundwasseralter (Tab.(4)) im hydrologisch bereits gut untersuchten Grundwasserleiter "Greding" (südliche Frankenalb) zunächst weder durch die unterirdische Produktion eines Teiles des gemessenen ^{39}Ar-Gehalts, noch durch das Auftreten von Grundwassermischsystemen einheitlich geklärt werden.

Brunnen	Nr.	^{39}Ar-Alter aus[1])	^{14}C-Alter aus[2]) A_o=85 %	^{14}C-Alter aus[3]) A_o chem.	^{14}C- Alter aus[3]) A_o aust.
Beilngries	(1)	720+-50	21200+-900	25000+-2500	16100+-3900
Greding 1	(2)	330+-25	17420+-675 22600+-300	29300+-13500	17100+-14500
Greding 2	(3)	430+-35	8115+-155 14700+-230	12700+-700	7700+-1900
Jahrsdorf	(4)	100	1810+-310	rezent	rezent
Laibstadt	(5)	55	820+-230	rezent	rezent
Möning 1	(6)	285+-30	3470+-130	900+-500	900+-900

Tab.(4): Vergleich der aus dem ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalt für Wasser verschiedener Brunnen des Grundwasserleiters "Greding" abgeleiteten ^{14}C- und ^{39}Ar-Modellalter ([1])LOOSLI, 1979;[2])GEYH, 1972 aus:LOOSLI, 1979); [3])EICHINGER, 1982).
Angegeben ist der von den Autoren abgeschätzte Gesamtfehler der ^{14}C- bzw. der ^{39}Ar-Altersbestimmung.

Der Vergleich der in Tab.(4) angegebenen ^{14}C-Modellalter zeigt, daß die Korrektur des ^{14}C-Anfangsgehalts nach dem Chemiemischungs- und Isotopenaustauschmodell ($A_{o\ chem.}$, $A_{o\ aust.}$) (vgl.Kap.8 (Anhang II)) neben einer realistischeren Fehlerangabe die Diskrepanz zwischen ^{14}C- und ^{39}Ar-Modellaltern verringert. Auffallend ist aber auch, daß selbst für ^{14}C-Modellalter über 10000 a, also für geringe ^{14}C-Gehalte, meßbare ^{39}Ar-Gehalte nachgewiesen werden konnten. EICHINGER (1982) konnte zeigen, daß die unter Berücksichtigung des Kohlenstoffisotopenaustausches berechneten ^{14}C-Modellalter unter Annahme einer Zweikomponentenmischung von Grundwässern verschiedener mittlerer Verweilzeit mit dem ^{39}Ar-Modellalter verträglich sein können. Es muß aber auch mit der Möglichkeit der unterirdischen Produktion von ^{39}Ar gerechnet werden, da in Phosphatmineralien ("Arkosen"), die in diesem Grundwasserleiter verteilt eingelagert sind, schwankende und hohe Uran- und Thoriumkonzentrationen (2-10 ppm U-Äquivalent) gefunden wurden (ABELE et al.,1962). Eigene γ - Messungen an Bohrkernen dieses Gebietes zeigten ebenfalls erhöhte Uran- und Thoriumkonzentrationen in einzelnen Schichten dieses Grundwasserleiters. Das Ausmaß einer unterirdischen Produktion von ^{39}Ar in diesem Sandsteingrundwasserleiter dürfte stark von der Art der einzelnen grundwasserführenden Schicht abhängen und ist eventuell höher einzuschätzen als dies zunächst zu vermuten war.

3. Abschätzung der unterirdisch produzierten ^{39}Ar-Gehalte im Wasser verschiedener Grundwasserleiter

Vor der hydrologischen Anwendung von ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen im Grundwasser muß zunächst sichergestellt werden, ob die unterirdische Produktion von ^{39}Ar vernachlässigt werden kann. In den folgenden Abschnitten wird versucht auf der Basis der U- , Th- und K-Konzentrationen im Gestein des Grundwasserleiters den maximal zu erwartenden ^{39}Ar-Gehalt im Grundwasser anzugeben.

3.1 Allgemeines zur unterirdischen ^{39}Ar-Produktion und Angaben zur Konzentration von U, Th und K in Gesteinen

^{39}Ar kann unterirdisch durch die Kernreaktion

$$^{39}K(n,p)^{39}Ar$$

produziert werden (z.B.BRERETON,1970; LEDERER & SHIRLEY,1978; FAURE,1977). Aus der unterirdischen Produktion von ^{39}Ar kann ein erhöhter ^{39}Ar-Gehalt in dem im Grundwasser gelösten Ar resultieren. Solche erhöhten ^{39}Ar-Gehalte im Grundwasser wurden zuerst von LOOSLI in einem Thermalwasser der Schweiz nachgewiesen (LOOSLI & OESCHGER,1978; LOOSLI,1979). Nachfolgende ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen an Thermalwässern granitischer Grundwasserleiter zeigten oft ^{39}Ar-Gehalte von mehreren 100% modern (LOOSLI,1980-1983).

Die für die Kernreaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ maßgebliche Neutronenrate ist mit der U- und Th-Konzentration im Gestein und der Dichte von leichten Kernen in diesem Gestein korreliert. Im wesentlichen stammen die Neutronen aus (α,n)-Reaktionen der 4-6 MeV α-Teilchen (aus den Zerfallsreihen von Uran und Thorium) an den natürlich vorkommenden leichten Atomkernen geringer Coulomb-Energie. FEIGE et al.(1968) näherten das Coulomb-Potential durch

$$B = \frac{2e^2 \cdot Z}{R} \sim \frac{2.88}{[1.4 \cdot A^{1/3} + 1.2]} \cdot Z \text{ [MeV]} \quad \text{(Gl. 3.1)}$$

B = Coulomb - Potential
Z = Kernladung
A = Kernmasse
R = Kernradius

an und untersuchten (α,n)-Reaktionsausbeuten auch an natürlichen Materialien, wobei sie die Konzentration der leichten Kerne O,Na,Mg,Al und Si nach Literaturwerten (ADAMS, 1962) für den Gehalt an SiO_2,Na_2CO_3,$CaCO_3$ und ähnlichen Mineralkomponenten in verschiedenen Gesteinsmaterialien zugrundelegten.

Entsprechend der Gesteinszusammensetzung in Grundwasserleitern ergibt sich dadurch eine leichte Variation der Neutronenausbeuten, die jedoch gegenüber der Streuung des Reaktionsquerschnittes in Abhängigkeit von der Neutronenenergie und gegenüber der Schwankung der geochemischen Zusammensetzung des Gesteins von Grundwasserleitern (vgl.Kap.7 (Anhang I)) meist vernachlässigbar ist.

Die folgende Berechnung des unterirdisch produzierten ^{39}Ar-Gehalts in Grundwasser basiert auf U-, Th- und K-Konzentrationen aus der Literatur und auf der Annahme, daß alles im Gestein produzierte ^{39}Ar in den wassererfüllten Porenraum des Grundwasserleiters diffundiert und sich dort der im Wasser gelösten Menge Ar zumischt. Die Literaturwerte für die U-, Th- und K-Konzentrationen werden durch Messungen an einem Sandsteingrundwasserleiter ergänzt und sind in Tab.(5) zusammengestellt (aus ZITO et al.,1980; FEIGE et al.,1968; MOSER & RAUERT, 1980).

Gesteins-art	Uran (mg/kg)	Thorium (mg/kg)	Kalium (%)	Neutronenrate (#n/g a)
Kalksteine	2.2*-1.5	1.7*-0.5	0.3	2.92
Dolomite	0.3	-	-	-
Quarzite	1.6	-	-	-
Quarzporphyr	/1.6/	/15.9/	/3/	-
Sandsteine	0.45*-4 3+	1.7*-5 11+	/1/	1.23*-6.7+
Bohrmaterial des "sm"	0.85+-0.07	2.95+-0.35	1.15+-0.10	(1.2- 2)
Karlstal-und	1.30+-0.09	5.40+-0.55	2.0+-0.15	-
Rehbergschichten	/1+-0.3/	/3.3+-0.9/	/2/	-
Tone	4.3	13.0	/2.7/	-
Granite	3*3+ /2.2/	17*11+ /4.7/	- /3.5/	16.7*-13.5+ -

Tab.(5): Literaturwerte der U-, Th- und K-Konzentrationen von Gesteinen, sowie der aus α,n-Prozessen in ihnen entstehenden Neutronenrate. Die unterstrichenen Werte wurden dankenswerterweise von KRÄHENBÜHL, Universität Bern, zur Verfügung gestellt (KRÄHENBÜHL,1982). Am GsF-Institut für Radiohydrometrie gemessene Werte sind in / / angegeben. Werte die aus Untersuchungen von ZITO et al.(1980) und FEIGE et al.(1968) stammen sind mit (*) und (+) gekennzeichnet.

Die in Tab.(5) mit (*) angegebene Neutronenrate des untersuchten Mittleren Buntsandsteines ("sm") wurde nach den von FEIGE (FEIGE et al.,1968) für Sandstein zugrundegelegten (α,n)- Reaktionsausbeuten mit analysierten U-und Th-Konzentrationen [1]) für den "sm" umgerechnet. ("Karlstal-" und "Rehbergschichten" sind Untergliederungen dieses Buntsandsteines).
Die Kaliumkonzentration des durch eine Spülbohrung aufgeschlossenen Mittleren Buntsandsteins (1%K) wurde unabhängig von dem von KRÄHENBÜHL gemessenen Wert für den oberen Teil des Mittleren Buntsandsteines durch AAS-Messungen (HEROLD, 1982) an Gesteinsproben aus verschiedenen Bohrtiefen bestimmt. Dabei ergab sich eine rasche Abnahme der Kaliumkonzentration von 1%K im Gestein bei 12 m auf unter 0.5%K im Gestein von 72 m Tiefe. Für den Tiefenbereich 130-340 m, also für den Hauptteil des Grundwasserleiters, liegen die Kaliumkonzentrationen im Bereich 0.5-1 % K Gestein, sodaß die Werte der Tab.(5) Grenzwerte der Kaliumkonzentrationen in den oberflächennahen Schichten des Grundwasserleiters darstellen. Der aus 1 % K Gestein im folgenden errechnete ^{39}Ar-Gehalt ist also schon von der zugrundegelegten Kaliumkonzentration ein Maximalwert für die unterirdische Produktion von ^{39}Ar im saarländischen Sandsteingrundwasserleiter.

3.2 Bestimmung der Neutronenraten

Nach Untersuchungen von FEIGE et al.(1968) werden die in Tab.(6) aufgeführten Neutronenausbeuten in verschiedenen Gesteinen, entsprechend ihrer U- und Th-Konzentration, sowie ihrer Konzentration an "leichten Kernen" erhalten, wobei

---

1) Der Nachweis von Uran und Thorium in Gesteinen des Grundwasserleiters wurde von Herrn Lang, GsF-Institut für Radiohydrometrie durchgeführt und erfolgte durch Messung der γ-Strahlung des Zerfallsproduktes ^{214}Pb und ^{214}Bi; Thorium wurde durch die Messung der γ-Strahlung von ^{212}Pb und ^{228}Ac nachgewiesen (LANG,(1982)).

(α,n)-Reaktionen an Na und Mg mit Werten von 13.8(n/g·a)/(mgU/kgNa), 6(n/g·a)/(mgTh/kgNa), 5.4 (n/g·a)/(mgU/kgMg) und 2.4 (n/g·a)/(mgTh/kgMg) maßgebend sind.

Gesteinsart	(n/g·a)/(mg Th/kg Gestein)	(n/g·a)/(mg U/kg Gestein)
Granit	0.65 - 0.76	1.4 - 1.7
Kalkgestein	0.28	0.64
Sandstein	0.38	0.83

Tab.(6): Angabe der aus der Uran- und Thoriumkonzentration nach (α,n)-Prozessen an Ca, Mg und Si in verschiedenen Gesteinen erzeugten Neutronen.

Durch die spontane Spaltung von ^{238}U werden zusätzlich 0.5 (n/g·a)/(mgU/kg gest.) freigesetzt, was innerhalb der Fehler der Neutronenrate liegt und deshalb vernachlässigbar ist (ZITO et al.,1980).

3.3 Produktion von ^{39}Ar im Gestein

Für die Produktion von ^{39}Ar-Isotopen in Abhängigkeit von der Neutronenrate, der Targetkernanzahl und dem Wirkungsquerschnitt gilt (vgl. LOOSLI,1983):

$$A = I \cdot \frac{N_k \cdot \sigma(n,p)}{N_{tot.} \cdot \sigma_{abs.}} \qquad \text{(Gl.3.2)}$$

Darin bedeuten:

A	Im Gesteinsvolumen produzierte Anzahl von ^{39}Ar-Isotopen, zunächst ohne Berücksichtigung des Zerfalles: (#$^{39}Ar/cm^3a$)
I	Neutronenproduktionsrate: (# n/cm^3a).
N_k	Anzahl der ^{39}K-Isotope je cm^3 Gestein: (#$^{39}K/cm^3$)
$\sigma(n,p)$	Wirkungsquerschnitt der Reaktion ($^{39}K(n,p)^{39}Ar$) in natürlichem Kalium (barn)
$N_{tot.}$	Dichte der adsorbierenden Kerne (#/cm^3Gestein)
$\sigma_{abs.}$	Wirkungsquerschnitt der Absorption von Neutronen (0.7 barn, nach LOOSLI,1983)

Über die Dichte des Gesteines lassen sich diese Angaben (m.E. der α,n-Reaktionsrate) auf #Isotope/(g·a) umrechnen. Dabei wird die Masse der festen Bestandteile pro Volumeneinheit als Rohdichte bezeichnet. Die Rohdichte beträgt für Sedimentgestein 1.2-2.6 g/cm^3 (vgl.FAIRBRIDGE; 1972). Der Wirkungsquerschnitt $\tilde{6}$(n,p) der Reaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ ist nur unsicher bestimmbar, weil Resonanzen des Wirkungsquerschnittes im Bereich der Neutronenenergie von 1.5-3 MeV existieren. Im folgenden wird ausgehend von einer mittleren Energie von 4-6 MeV für α-Teilchen aus dem Zerfall von U und Th eine Neutronenenergie unter 5 MeV und entsprechend ein mittlerer Wirkungsquerschnitt von 0.05 barn angenommen. Zum Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ an natürlichem Kalium mit der relativen ^{39}K-Konzentration von 93% wird auf (Kap.10.2) verwiesen.

Die Produktion von ^{39}Ar-Isotopen (A(t)) verläuft bis zu einem Gleichgewichtswert A_{gg} zwischen produzierten und zerfallenden ^{39}Ar-Isotopen nach der Beziehung

$$A(t) = A / \lambda \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \qquad \text{(Gl.3.3)}$$

Nach $t \gg T_{1/2}$ gilt angenähert:

$$A_{gg} = A / \lambda \qquad \text{(Gl.3.4)}$$

Dabei bedeuten :

A_{gg}	Gleichgewichtsanzahl ^{39}Ar
A	je Zeiteinheit produzierte Anzahl von ^{39}Ar-Isotopen
λ	Zerfallskonstante von ^{39}Ar ($2.576 \cdot 10^{-3} a^{-1}$)
t	Zeit der kontinuierlichen Produktion (a)
$T_{1/2}$	Halbwertszeit von ^{39}Ar (269a)

Der konstante ^{39}Ar-Gleichgewichtswert A_{gg} wird in etwa 1400 a unabhängig von der Neutronenrate erreicht (vgl. Abb.7).

Durch die Einwirkung von Neutronen aus (p,xn) und (n,xn)- Reaktionen der kosmischen Strahlung auf die Erdoberfläche existiert mit 800 (n/g·a) auf Meereshöhe eine Produktionsmöglichkeit für ^{39}Ar, die entsprechend der Eindringtiefe der Neutronen die oberflächennahen Schichten des Grundwasserleiters bis zu einer Tiefe von max. 10 Metern betrifft (vgl. ZITO et al.,1980).
Für eine Abschätzung des ^{39}Ar-Gehalts in den tiefliegenderen Wässern des untersuchten saarländischen Buntsandsteines ist dieser Effekt vernachlässigbar.

3.4 ^{39}Ar-Gleichgewichtsgehalte im Grundwasserleiter

Zur Bestimmung des ^{39}Ar-Gehalts im Grundwasserleiter wird angenommen, daß die Anzahl der ^{39}Ar-Isotope im säkularen Gleichgewicht (A_{gg}), das sich aus den Gleichungen (3.2 und 3.4) und den Werten der Tab.(5) ergibt, vollständig aus dem Gestein in den wassererfüllten Porenraum diffundiert. In diesem Grundwasser sind, entsprechend der Löslichkeit von Ar in Wasser, 0.3cm^3Ar/l Wasser ^{39}Ar-freies Ar gelöst [1]).
Der ^{39}Ar-Gehalt ergibt sich dann aus dem Gesamtwassergehalt des Grundwasserleiters und damit dessen Ar-Gehalt (cm^3 Ar/m^3Gestein), der von der Porosität der Grundwasserleiter abhängt. Tab.(7) gibt hierzu entsprechende Richtwerte.

	Porosität (%)	Wassergehalt l/m^3Gestein	Menge Ar cm^3/m^3 Gestein
Muschelk.	1 - 25	10 - 250	3 - 75
Sandst.	7 - 30	70 - 300	20 - 90
Granit	0.05 - 25	0.5 - 20	0.15 - 6

Tab.(7): Wasser- und Ar-Gehalte von Grundwasserleitern der angegebenen Porosität.

Im saarländischen Buntsandstein beträgt die Porosität 8 % (SEILER,1968). Dementsprechend sind in 1m^3 Gestein 80 l Wasser und 24 cm^3 Ar enthalten.

---

[1]) Die Löslichkeit von Ar ist dabei in Grundwässern üblicher Salinität (< 0.2val NaCl/lH_2O) bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 10-20°C als konstant angenommen.

Verwendet man in Gleichung (3.2) folgende Werte

$I = 1.2 - 2$ (n/g·a) als Neutronenrate (aus Tab.(5))
$= 2.0 - 3.3$ (n/cm^3 a) (mit 1.68 (g/cm^3) als Dichte des Mittleren Buntsandsteines),

$N = 1.43 \cdot 10^{20} \cdot k$ (% K) · 1.68 (#K/cm^3 Gestein)
als Targetkerndichte für einen Kaliumgehalt von k (%K), (aus Tab.(5))

und

$\sigma = 0.05$ (barn) Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ (vgl. Kap.3.2) (nach: HOWERTON et al.,1976; STEHN et al.,1964, vgl.Kap.10 (Anhang IV)),

so läßt sich daraus der maximale unterirdisch produzierte ^{39}Ar-Gehalt $^{39}Ar_{prod}$ im Grundwasserleiter des saarländischen Buntsandsteins abschätzen. Der angegebene ^{39}Ar-Gehalt bezieht sich auf eine K-Gesteinskonzentration von 1%.

$$^{39}Ar_{prod} = (2.0 \text{ bis } 3.3) \cdot \frac{2.402 \cdot 10^{20} \cdot 1(\%K) \cdot 0.05 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 10^{22} \cdot 0.7 \cdot 10^{-24}}$$

$$= 9 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 14 \cdot 10^{-4} \ (\#^{39}Ar/cm^3 Gestein \cdot a)$$

Dem entsprechen nach Gleichung (3.4) und mit $t \gg T_{1/2}$ ^{39}Ar folgende maximalen und minimalen Gleichgewichtsanzahlen von ^{39}Ar je m^3 Gestein:

^{39}Ar prod.min. $= 3.5 \cdot 10^5$ ($\#^{39}Ar/m^3$gest.),
^{39}Ar prod.max. $= 5.4 \cdot 10^5$ ($\#^{39}Ar/m^3$gest.).

In der im Wasser des Porenraumes gelösten Menge Ar (8% Porosität; $24cm^3 Ar/m^3 Ar$) ergibt dies mit (vgl. Tab.(2))

100 % ^{39}Ar mod. $= 0.11$ ($dpm^{39}Ar/l$ Ar)
$= 2.244 \cdot 10^7$ ($\#^{39}Ar/l$ Ar)

einen im Sandsteinporenwasser möglichen ^{39}Ar-Gehalt von

<u>60 % bis 100 % ^{39}Ar modern.</u>

Zusammenfassend stellt Abb.(7) die von der Kaliumkonzentration, der Neutronenrate und damit von den U- und Th-Konzentrationen, wie auch von der Porosität und der Dichte des Gesteines abhängige zeitliche Einstellung des ^{39}Ar-Gleichgewichtsgehalts in Sandstein und Granit, sowie die in Grundwässern aus Granit und Sandstein gemessenen ^{39}Ar-Gehalte dar. Die Zeitachse entspricht der Zeit der Neutroneneinwirkung auf Kalium.

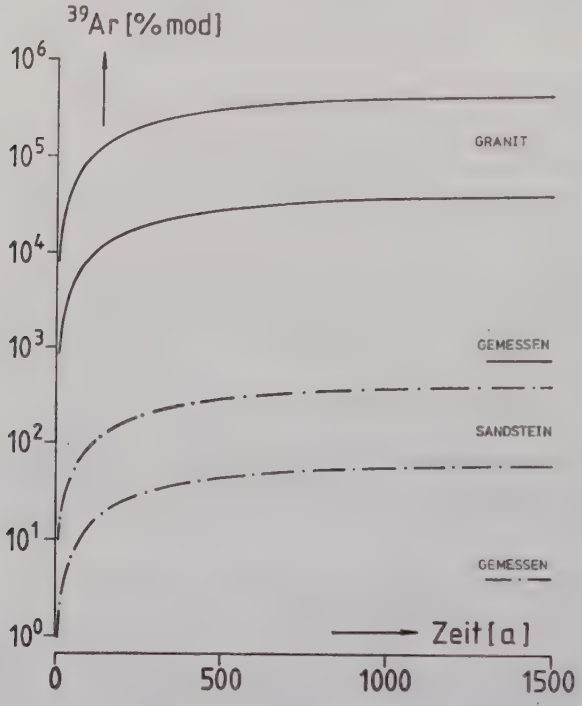


Abb.(7): Zeitabhängige Einstellung der ^{39}Ar-Gleichgewichtsgehalte in (% ^{39}Ar mod.) durch unterirdische Produktion in Granit und Sandstein. Die von LOOSLI in Porenwasser gemessenen ^{39}Ar-Gehalte sind zum Vergleich angegeben.

Die in Abb.(7) dargestellten Gehalte von ^{39}Ar in Granit und Sandstein ergeben sich aus Werten der Tab.(8).

Gestein	Neutronenrate ($\#n/cm^3a$)	Porosität (%)	K-Konz. (%)	^{39}Ar-Gehalt in Grundwasser (%-modern)
Sandstein	2	8	1	60
-"-	3.3	8	4	400
Granit	37	1	4	$3.6 \cdot 10^4$
-"-	37	0.1	4	$3.6 \cdot 10^5$
-"-	282*)	0.05	4	$5.4 \cdot 10^6$

Tab.(8): Neutronenrate, Porosität und K-Konzentration von Granit- und Sandsteingrundwasserleitern. Angegeben ist der bei vollständiger Diffusion von ^{39}Ar aus dem Gestein in das Porenwasser zu erwartende ^{39}Ar-Gehalt im Grundwasser
(*) Nach Werten von ANDREWS et al.(1982), in Abb.(7) nicht dargestellt).

Aus dem Vergleich des in Sandstein bei vollständiger Diffusion möglichen ^{39}Ar-Gehalts mit dem in Sandsteingrundwässern gemessenen Gehalt läßt sich abschätzen, daß weniger als 6% des im Gestein produzierten ^{39}Ar in das im Grundwasser gelöste Ar gelangen. Für den im Wasser aus granitischen Grundwasserleitern erhöhter Temperatur gemessenen ^{39}Ar-Gehalt läßt sich ein Anteil von ca. 0.5% des im Gestein vorhandenen ^{39}Ar folgern (LOOSLI,1983).
Nach Abb.(7) kann die unterirdische Produktion für wassererfüllte Buntsandsteine üblicher Uran- und Thoriumkonzentrationen vernachlässigt werden, weil der entsprechend im Sandsteingrundwasser abschätzbare ^{39}Ar-Gehalt unter 1% ^{39}Ar modern liegt und damit nicht nachzuweisen ist. Wegen der unterschiedlichen Gesteinstemperaturen wird der diffundierende Anteil von ^{39}Ar sogar unter 0.5% liegen, sodaß die Abschätzung für Sandsteingrundwasser einem oberen Grenzwert für den ^{39}Ar-Gehalt in Sandsteingrundwasser entspricht.
Für Granite und Gesteine erhöhter Temperatur und mittleren U-,Th- und K-Konzentrationen sind bei geringer Porosität des Grundwasserleiters erhöhte ^{39}Ar-Gehalte in dem im Wasser gelösten Gas zu erwarten, wie sie z.B. im Wasser aus einigen granitischen Grundwasserleitern gefunden wurden (LOOSLI,1980-1983; LOOSLI & FORSTER,1982; LOOSLI,1983).

Für die in Kap.(5) beschriebenen Untersuchungen wird vorweggenommen, daß bei den niederen U-, Th- und K-Konzentrationen und bei der Porosität des saarländischen Buntsandsteingrundwasserleiters der unterirdisch produzierte ^{39}Ar-Gehalt im Grundwasser vernachlässigbar ist und so die hydrologische Anwendung von ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen nicht stört.

4. Zur Interpretation der Gehalte verschiedener Umweltisotope im Grundwasser, unter besonderer Berücksichtigung des ^{39}Ar-Gehalts

Durch den Vergleich von Isotopengehalten im Grundwasser können Aussagen über die mittlere Verweilzeit des Grundwassers und über die Mischungsanteile im geförderten Grundwasser gemacht werden.

4.1 Modellmäßige Erfassung von Grundwasserverweilzeiten

Zur Erfassung von Grundwasserverweilzeiten wurden Modelle entwickelt, welche bestimmte hydraulische Verhältnisse zwischen der Versickerung des Niederschlages und der Förderung des Wassers aus einer Bohrung simulieren.
Im Piston-Flow-Modell (PFM) wird angenommen, daß das Wasser im Grundwasserleiter keiner Durchmischung mit Wässern verschiedenen Alters unterliegt. Sein Gehalt an Radionukliden hängt damit nicht von Diffusions- und Dispersionsvorgängen ab. Der Isotopengehalt, wie er in der Inputfunktion vorliegt, wird nur durch den radioaktiven Zerfall verringert. Die mittlere Verweilzeit (MVZ) des Grundwassers kann dann durch den Isotopengehalt im Output und Input (C_{out}, C_{in}) und durch die Zerfallskonstante λ des Radionuklids dargestellt werden:

$$MVZ = \ln (C_{in}/C_{out}) \cdot 1/\lambda \qquad \text{(Gl.4.1)}$$

Darin ist:

C_{out} = Isotopengehalt im Output
C_{in} = Isotopengehalt im Input
λ = Zerfallskonstante

Das Piston-Flow-Modell stellt wegen der getroffenen Annahmen oft nur eine grobe Näherung an Grundwasserströmungen dar.

Eine bessere Anpassung an natürliche Grundwasserströmungen ist durch das Exponentialmodell (EM) gegeben. In diesem Modell wird angenommen, daß Niederschläge verschiedenen Alters zur Neubildung des Grundwasserleiters beitragen. Zusätzlich wird angenommen, daß sich ihr Mengenanteil mit zunehmender Verweilzeit im Grundwasserleiter exponentiell verringert. Der Mittelwert der Verweilzeitverteilung wird als "mittlere Verweilzeit" (MVZ) des Grundwassers bezeichnet.

Aus dem Exponentialmodell ergibt sich die mittlere Verweilzeit MVZ zu:

$$MVZ = (C_{in}/C_{out} - 1) \cdot 1/\lambda \qquad (Gl.4.2)$$

Mit

C_{out} = Isotopengehalt im Output
C_{in} = Isotopengehalt im Input
λ = Zerfallskonstante

Im "Dispersionsmodell" wird eine hydrodynamische Dispersion des Grundwassers entlang des Fließweges angenommen. In dem durch das Exponential- und das Piston-Flow-Modell begrenzten Bereich der sich zeitlich ändernden Outputfunktion, stellt das Dispersionsmodell Zwischenlösungen dar. Die Anwendung des Dispersionsmodelles ist nur bei langfristigen Beobachtungen der Isotopengehalte anwendbar. Eine Interpretation von Isotopengehalten nach dem Dispersionsmodell entfiel daher in dieser Arbeit (Beschreibung der hydrodynamischen Modelle aus: MOSER & RAUERT,1980; zur Herleitung der Modelle wird auf SALVAMOSER,1982; SIEGENTHALER,1971; MALOSZEWSKI & ZUBER,1982 verwiesen).
Abb.(8) stellt die nach dem Piston-Flow-Modell und dem Exponentialmodell errechneten relativen Isotopengehalte (c/c_o) der Isotope ^{39}Ar und ^{14}C in Abhängigkeit von der Zeit vergleichend dar.

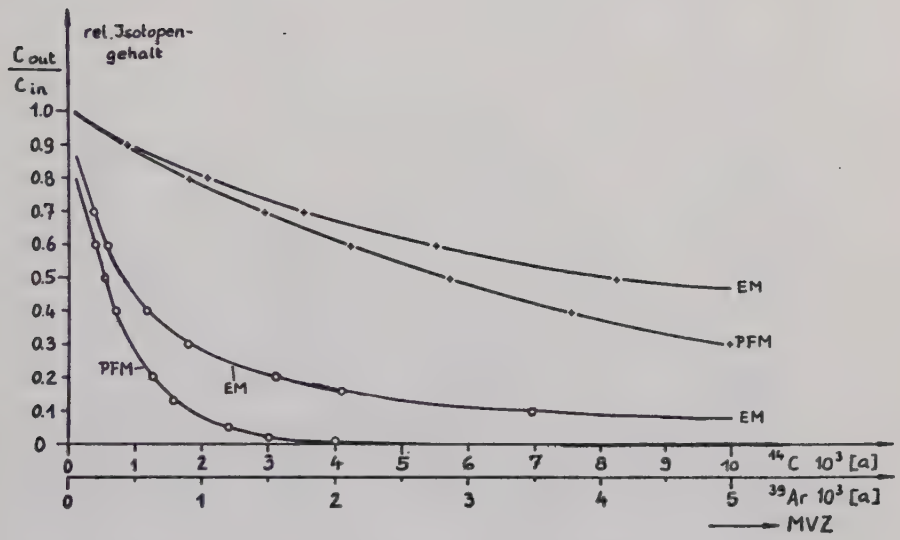


Abb.(8): Errechnete mittlere Verweilzeiten (MVZ) von Grundwässern mit relativen Gehalten von ^{39}Ar (o) und ^{14}C (+) nach dem Piston-Flow-Modell (PFM) und dem Exponentialmodell (EM).

Daraus folgt, daß bis zu einem Zeitbereich von ca. 4000 Jahren das Piston-Flow-Modell und das Exponentialmodell etwa gleiche ^{14}C-Gehalte im Output eines Grundwasserleiters in Abhängigkeit von der MVZ ergeben. Für ^{39}Ar ergeben sich, wegen seiner kürzeren Halbwertszeit, schon im Zeitbereich bis 1000 a Unterschiede für beide Modelle.

Der zeitliche Verlauf der Inputfunktion von Umweltisotopen kann gemessen und teilweise errechnet werden. Dementsprechend lassen sich Diagramme des Isotopengehalts im Output in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit angeben:

^{3}H-Gehalt im Output nach dem Piston-Flow-Modell

Entsprechend des in Abb.(1) dargestellten ^{3}H-Gehalts im Input läßt sich mit Gleichung (4.1) ein Isotopengehalt im Output errechnen, wie er in Abb.(9) in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit wiedergegeben ist.

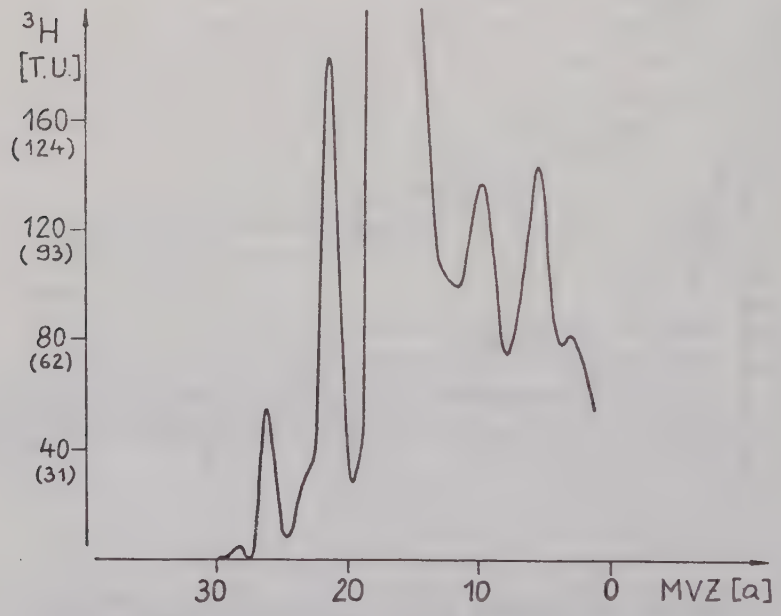


Abb.(9): ^{3}H-Gehalt im Output in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (MVZ) bei Zugrundelegung eines Piston-Flow-Modells. Für die ^{3}H-Gehalte des Inputs wurde von den ^{3}H -Jahresmittelwerten der Niederschläge in München ausgegangen (RAUERT,1980-1983; SALVAMOSER,1982). Im Hinblick auf die in Kap.5 beschriebenen Untersuchungen wurden diese Inputwerte unter Berücksichtigung des Kontinentaleffekts für das Saarland umgerechnet (vgl. MOSER & RAUERT,1980). Die ^{3}H-Gehalte gelten für eine Probennahme im Jahr 1979. Für eine Probennahme im Jahr 1982 sind die entsprechenden Werte des ^{3}H-Gehalts auf der Ordinate angegeben.

^{85}Kr-Gehalte im Output nach dem Piston-Flow- und dem Exponentialmodell

Mit dem Input-Gehalt der Abb.(2) zeigt Abb.(10) den ^{85}Kr-Gehalt im Output in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit und dem hydraulischen Modell für eine Probennahme des Jahres 1979.

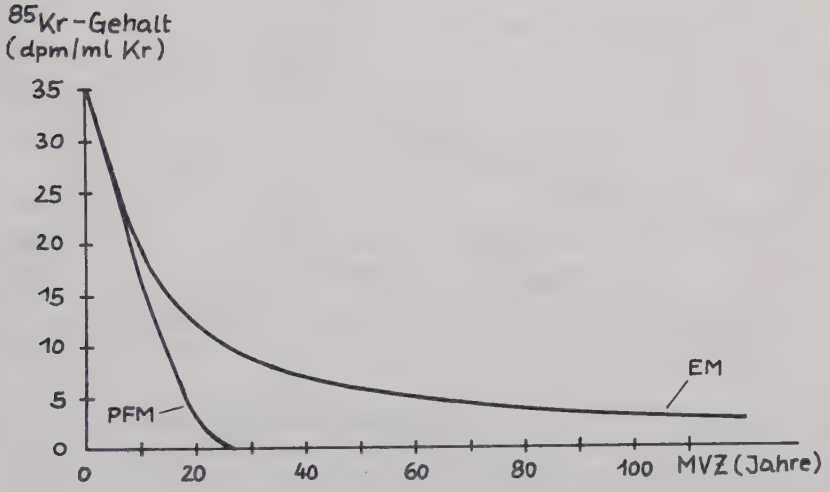


Abb.(10): ^{85}Kr-Gehalt im Output des Grundwassers, errechnet nach dem Piston-Flow (PFM) und dem Exponentialmodell (EM) in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (MVZ). Die Kurven gelten für eine Probennahme im Jahre 1979 (aus SALVAMOSER,1982).

Gehalte von ^{3}H, ^{14}C und ^{85}Kr im Output nach dem Exponentialmodell

Abb.(11) zeigt die nach dem Exponentialmodell in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit und dem Isotopengehalt im Input errechneten Isotopengehalte des Outputs. Als ^{14}C-Anfangsgehalte sind 80, 85 und 90% modern angenommen; sie müssen im Einzelfall bestimmt werden (vgl.Kap.8 (Anhang II)). Der Abb.(11) liegen Probennahmezeitpunkte zwischen 1980 und 1982 zugrunde.

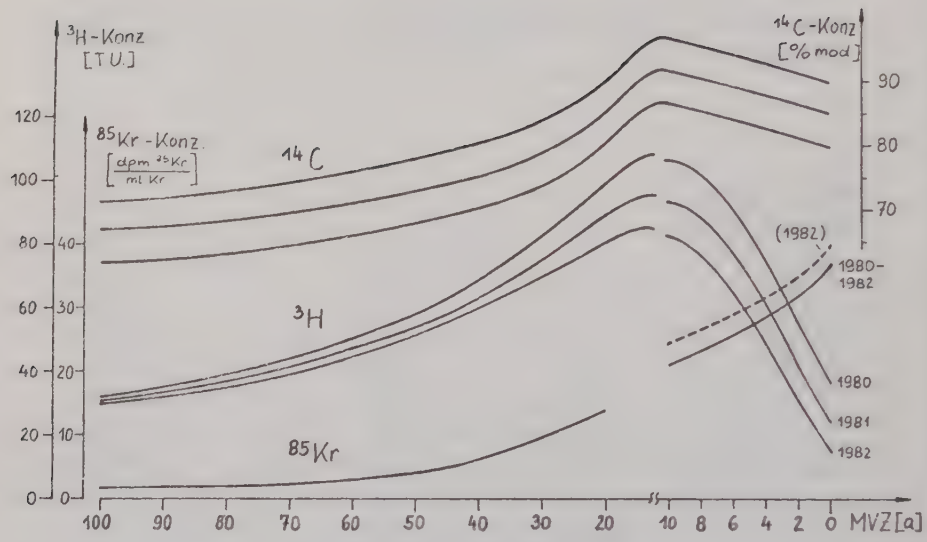


Abb.(11): ^{14}C-, ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit, berechnet nach dem Exponentialmodell für Probennahmezeitpunkte 1980-1982. Für ^{14}C sind die Anfangsgehalte 80, 85 und 90% modern als Beispiel angegeben.

Wenn die Steigung der ^{85}Kr-Inputkurve (vgl. Abb.(2)) zwischen 1975 und 1979 zur Extrapolation des atmosphärischen ^{85}Kr-Gehalts der Jahre 1980-1982 verwendet wird, ergibt sich ein Isotopengehalt im Output, wie er in Abb.(11) durch (----1982) angegeben ist (ROZANSKI & FLORKOWSKI,1978; SALVAMOSER, 1981 u.1982).

Vergleich der modellabhängig errechneten mittleren Verweilzeiten aus den ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalten im Output

Abb.(12) ermöglicht für das Piston-Flow- und das Exponentialmodell einen direkten Vergleich der mit ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalten bestimmbaren mittleren Verweilzeiten. Als Beispiel wurde ein ^{14}C-Anfangsgehalt von 90% modern angenommen.

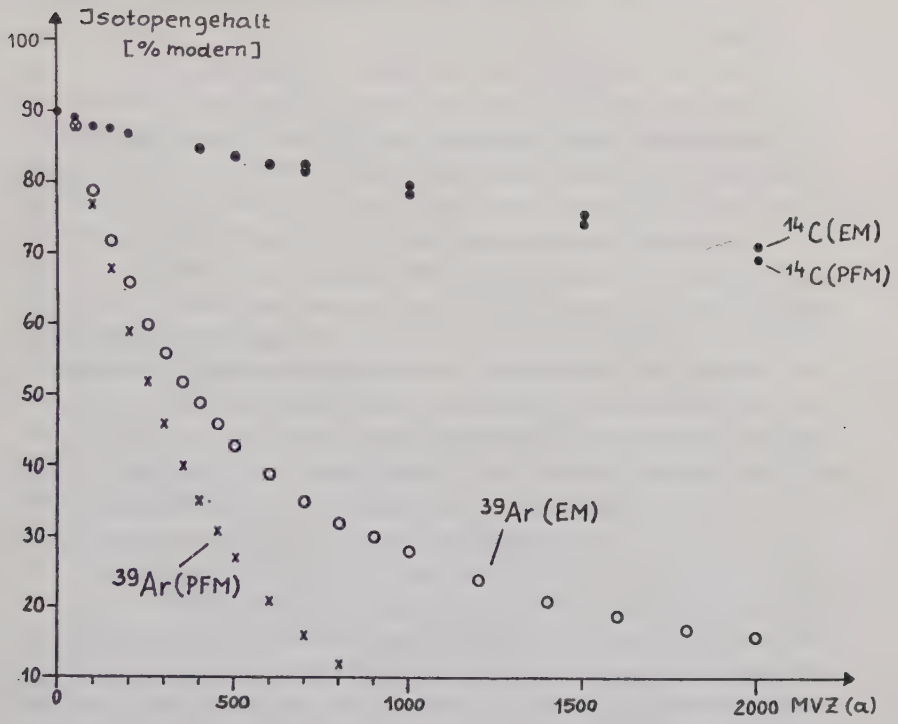


Abb.(12): Gehalte von ^{39}Ar und ^{14}C und die sich aus dem Exponentialmodell (EM) und aus dem Piston-Flow-Modell (PFM) daraus ergebenden MVZ. Für ^{14}C wurde ein Anfangsgehalt von 90% modern dargestellt.

4.2 Bestimmung der Anteile von Mischwässern verschiedener Verweilzeit aus dem Vergleich der Gehalte von ^{85}Kr, ^{3}H, ^{39}Ar und ^{14}C

Bei der Zumischung von rezentem Wasser (das mit seinem ^{3}H-Gehalt auf eine Bildung nach den Kernwaffenexperimenten hindeutet) in ein Grundwassersystem mit höheren Verweilzeiten, ergibt die Errechnung der Verweilzeit nur ein von den Zumischungskomponenten abhängiges mittleres Grundwasseralter. In diesem Fall kann durch die Bestimmung der Gehalte verschiedener Isotope eine Datierung der einzelnen Mischungskomponenten und eine Abschätzung der Anteile dieser Komponenten gemacht werden. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß sich die mischenden Komponenten nach einem der im Kap.4.1 angesprochenen hydraulischen Modelle verhalten.
Wie sich aus Abb.(11) folgern läßt, kann durch die Betrachtung des $^{3}H/^{85}Kr$-Verhältnisses eine eindeutige Altersaussage für Wässer mit mittleren Verweilzeiten unter ca. 40 a gemacht werden. Durch die Bestimmung des ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalts im Wasser kann analog eine Altersangabe auch für die Mischungskomponente gemacht werden, die höhere Verweilzeiten aufweist. Ein einfacher Ansatz für die Mischung einer jüngeren Wasserkomponente in älteres Wasser ist die Isotopenbilanz von zwei sich hydraulisch nach dem Exponentialmodell verhaltenden Komponenten. Die Zumischungsanteile ergeben sich dabei in Abhängigkeit von den in den Komponenten bestimmten Isotopengehalten:

$$c(m) = x \cdot c(r) + (1 - x) \cdot c(o) \qquad \text{(Gl.4.3)}$$

Mit

$c(m)$ = Isotopengehalt der gemischten Komponente

x = Zumischungsanteil der jungen Wasserkomponente ($c(r)$)

$c(o)$ = Isotopengehalt der alten Wasserkomponente

Bei Abschätzungen nach Gl.4.3 ist der Fehler der Mischungsangabe von der Meßgenauigkeit des Isotopengehalts und von der Streuung der Inputfunktion abhängig. So ergibt sich z.B. für die mittleren Verweilzeiten, bei Anwendung des Exponentialmodelles für ein Verhältnis der $^{3}H/^{85}Kr$-Gehalte von 10 TU/dpm ^{85}Kr /mlKr, entsprechend einer mittleren Verweilzeit der jungen Komponente von 20-30a, etwa ein Fehler von ca. +-25%. Für $^{3}H/^{85}Kr$-Verhältnisse unter 10 TU/dpm^{85}Kr/mlKr reduziert sich der Aussagefehler auf ca. +-10%, was durch die rasche Änderung der ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte in den Jahren 1960-1975 bedingt ist (SALVAMOSER,1982).
Während einer mehrjährigen Beobachtungsreihe sind etwa gleichbleibende ^{3}H-Gehalte bei Anwendung des Exponentialmodells ein Hinweis auf mittlere Verweilzeiten über 50a (vgl.Abb.(11)). Bei Anwendung des Piston-Flow-Modelles sind dementsprechend Verweilzeiten über 25a anzunehmen.

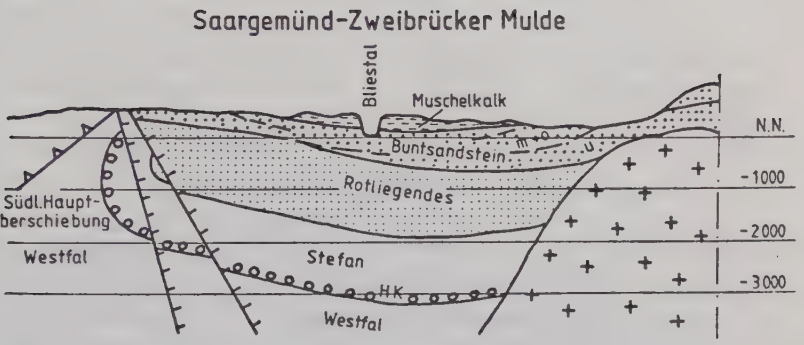
5. Untersuchungen in Grundwasserleitern des Saarlandes

5.1. Zur Auswahl des Untersuchungsgebietes

In Ergänzung zu den in Kap. 2.4 angesprochenen Untersuchungsgebieten, in denen der Vergleich von ^{39}Ar- und ^{14}C-Isotopengehalten zu gewissen Diskrepanzen der Grundwasseralter führte, werden in dieser Arbeit Untersuchungen an einem ausgedehnten und hydrogeologisch einheitlichen Sandsteingrundwasserleiter des südlichen Saarlandes beschrieben. Dieser Grundwasserleiter weist geringe und bekannte Uran- und Thoriumkonzentrationen auf, für die nach Kap.3 die unterirdische Produktion von ^{39}Ar vernachlässigbar ist. Da im Grundwasserleiter eine Aufhärtung des Sandsteingrundwassers infolge einer nach Süden zunehmenden Zumischung von Wässern aus der Muschelkalküberdeckung auftritt (CARLE,1975), mußte der Effekt eines möglichen Kohlenstoffisotopenaustausches zwischen dem Kohlenstoff des Gesteines und dem im Wasser gelösten Kohlenstoff auf den ^{14}C-Anfangsgehalt des Grundwassers untersucht werden.

5.2 Geologischer Aufbau, hydrogeologische und hydrologische Situation

Der Buntsandstein im Raum Saarbrücken, St.Ingbert, Homburg und Reinheim (Abb.(14)) ist nach NW durch die südliche Randüberschiebung und das Zutagetreten des Carbon begrenzt. Nach S wird er zunehmend durch Muschelkalk überlagert. Dieser Sandsteingrundwasserleiter liegt in der Saargemünd-Zweibrückener Triasmulde, deren Kern der Muschelkalk einnimmt. Der Buntsandstein ist als Hauptgestein den Schichten des "Rotliegenden", des "Stefan" und des "Westfal" aufgelagert. Abb.(13) stellt einen geologischen Schnitt durch die tiefliegenden Schichten des Bliestales dar.



Abb(13): Geologischer Schnitt durch die Saargemünd-Zweibrückener Triasmulde. Mit "HK" ist das Holzer-Konglomerat, mit "u" und "m+o" der untere, der mittlere und obere Teil des Buntsandsteines bezeichnet. Durch "+" ist das tiefliegende Kristallin angedeutet (aus:BECKER,1981).

Der Buntsandstein wird in den Unteren (su), den Mittleren (sm) und den Oberen Buntsandstein (so) untergliedert. Der südliche Teil des Buntsandsteingrundwasserleiters ist mit Muschelkalk überdeckt. Dies verdeutlicht die geologische Übersichtskarte der Abb.(14).

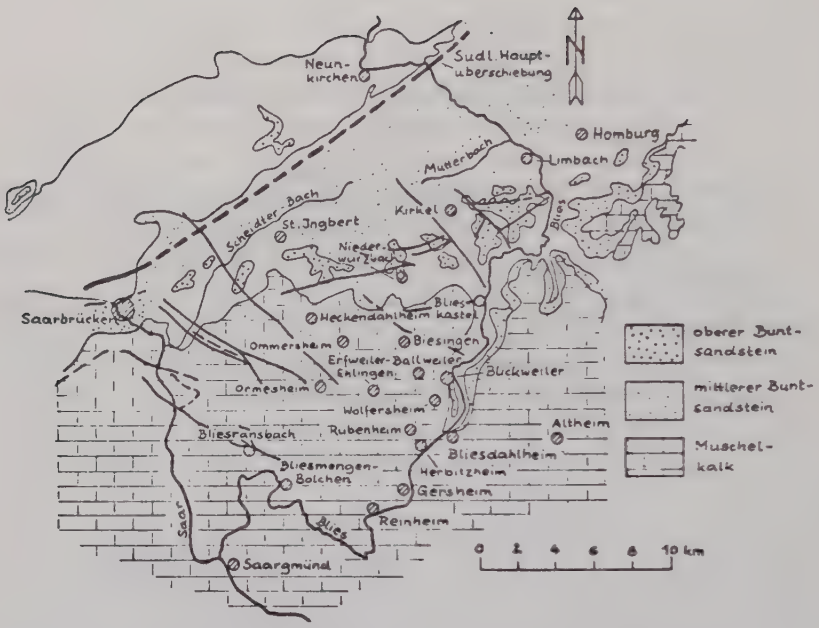


Abb.(14): Geologische Übersichtskarte des Untersuchungsgebietes. Mit _____ und - - - ist der nachgewiesene bzw. vermutete Verlauf der "Hauptüberschiebung", sowie der von Klüften und Verwerfungen gekennzeichnet (nach BINTZ et al.,1979).

Der Mittlere Buntsandstein stellt den wesentlichsten und mächtigsten Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet dar. Er besteht aus wechselnden Ablagerungen von grob- und feinkörnigen Sanden, die sich im Bereich des Bliestales zu einem Grundwasserkörper mit über 400 m Mächtigkeit zusammensetzen.

Vom Mittleren Buntsandstein leitet der Obere Buntsandstein mit einer Mächtigkeit bis zu 70 m in die verschiedenen Schichten des Muschelkalkes über.
Der ca. 50 m mächtige Untere Muschelkalk setzt sich hauptsächlich aus Mergelstein und Dolomit zusammen. Im Mittleren Muschelkalk herrschen tonige Gesteine vor. Untergeordnet beteiligen sich an dieser etwa 70 bis 80 m mächtigen Schichteinheit Lagen aus Gips, Anhydrit und Dolomit. Mit dem Trochitenkalk beginnt der Obere Muschelkalk, der aus Kalkstein und Mergelstein besteht und nur im unteren Bliestal auf den Höhenzügen in einer Mächtigkeit von maximal 70 m erhalten ist.
Die ca. 6 m mächtige quartäre Füllung des Bliestales beginnt mit Kies und schließt nach oben mit Auelehm ab (nach HEIZMANN & SCHUHMACHER,1970; HEIZMANN,1980-1983; SEILER,1968u.1980-1983; BECKER,1980-1983; FORCHE,1955).
Die Gewinnung von Trink- und Brauchwasser geschieht im südlichen Saarland im wesentlichen aus dem Grundwasserreservoir des Mittleren Buntsandsteines (EINSELE & SCHIEDT,1969; EINSELE et al.,1969; SEILER,1968). Aus diesem Grundwasserleiter können im Jahr theoretisch bis zu 185 Mio.m^3 Wasser entnommen werden; dies entspricht der jährlich infiltrierten Niederschlagsmenge (MINIST. FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND BAUWESEN DES SAARL.,1981). Dieses Gebiet stellt das größte zusammenhängende Trinkwassergewinnungsgebiet im Saarland dar. Über 120 flache (Bohrtiefen unter ca.100 m) und im Bereich des Bliestales auch sehr tiefe Trinkwasserbohrungen erschließen den Mittleren Buntsandstein des Untersuchungsgebietes (Abb.(15)).

Abb(15): Lage der beprobten Brunnen und Quellen im Untersuchungsgebiet. In den Tabellen des Kap.9 (Anhang III) ist über die Probennahmenummern eine Zuordnung von Probennahmezeit und -ort möglich.

Die beprobten Grundwässer wurden nach folgenden hydrologischen Gesichtspunkten ausgewählt (vgl.Abb.(14)).

- Grundwässer aus Bohrungen mit Tiefen bis ca. 100 m im nördlichen Untersuchungsgebiet, die den Mittleren Buntsandstein und einen örtlich gering mächtigen Oberen Buntsandstein erschließen und von Muschelkalkwässern unbeeinflußt sind.
  Hier ist der Sandstein in der Regel von sehr wasserwegsamen Klüften durchzogen, durch die das einsickernde Niederschlagswasser rasch in den Grundwasserleiter, vereinzelt auch in größere Tiefen gelangen kann (Beispiel hierfür sind die Bohrungen Nr. 7,9,14,15).

- Grundwässer aus Bohrungen, die über 100 m tief sind, den Mittleren Buntsandstein erschließen und kaum Zumischung von Muschelkalk- oder von oberflächennahen Grundwässern aufweisen; Beispiele sind die Bohrungen Nr.47,49,55,57.

- Grundwässer aus Tiefbohrungen im Mittleren Buntsandstein des südlichen Bliestales, die eine Aufhärtung des Wassers durch den Oberen Buntsandstein und durch Wässer aus den Muschelkalklagen aufweisen. Beispiel hierfür sind die Probennahmepunkte 108, 112 in Altheim, 116 in Reinheim, 103 in Herbitzheim und 80 in Wolfersheim (vgl. Abb.(15)).

Die im Bliestal durch Tiefbohrungen erschlossenen Wässer treten oft artesisch aus, wenn der Grundwasserleiter nicht durch Pumpen beansprucht wird. Dies erklärt sich anhand eines geologischen Schnittes durch das Einfallen der grundwasserführenden Schichten (Abb.(16)) und durch die Höhe des Gebiets der Grundwassererneuerung relativ zur Bohrung.

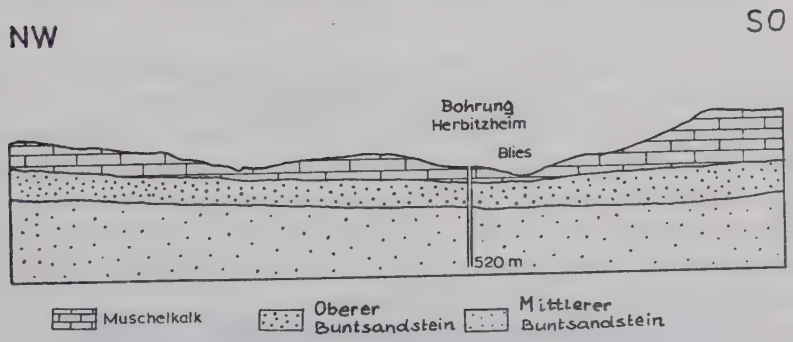


Abb. (16): Geologischer Schnitt durch das Bliestal bis auf das Grundgebirge in der Höhe von Herbitzheim (aus BECKER,1981). Der Obere (so) und Mittlere (sm) Buntsandstein kann in dieser Darstellung als wassergesättigt angesehen werden.

5.3 Wasserchemie der Grundwässer

Entsprechend den verschiedenen Mineralienkonzentrationen im Buntsandstein und Muschelkalk, wie sie in Tab.(9) als Beispiel aus allgemeinen Literaturwerten zusammengestellt sind, ist zu erwarten, daß sich die Grundwässer des Muschelkalk-und Sandsteingrundwasserleiters zunächst durch ihre Konzentration an chemischen Inhaltsstoffen unterscheiden.

	Sandstein	Muschelkalksedimente
Ca	39100	302300
Fe	9800	3800
K	10700	2700
Mg	7000	47000
Mn	-	1100
Na	3300	400
S	240	1200
Th	1.7	1.7
U	0.45	2.2

Tab. (9): Elementkonzentrationen (in ppm) von Sandstein und Muschelkalk (nach RÖSLER & LANGE,1965; FAIRBRIDGE,1972).

Tab.(A1), Kap.9 (Anhang III) enthält die Konzentrationen der an den untersuchten Grundwässern gemessenen chemischen Inhaltsstoffe. Um eine Gruppierung der Grundwässer entsprechend ihrer Herkunft aus dem Muschelkalk oder Sandstein vorzunehmen, ist wegen der hohen Ca-Ionenkonzentration des Muschelkalkes eine Einteilung der Wässer nach der Ca^{2+}-Konzentration naheliegend. Dies ist in Abb.(17) an einer Reihe von Proben dargestellt, wie sie im einzelnen aus Tab.(A1), Kap.9 (Anhang III) entnommen werden können.

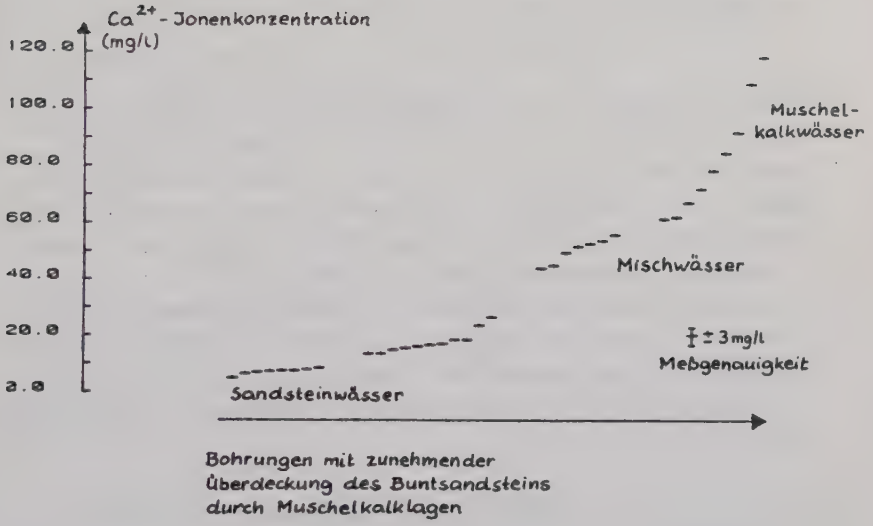


Abb. (17): Zunahme der Ca^{2+}-Ionenkonzentration der untersuchten Wässer in Abhängigkeit von der zunehmenden Muschelkalküberdeckung. Angegeben ist der ungefähre Bereich der Wässer aus dem nicht überdeckten Sandstein, der Bereich in dem Wässer aus der Muschelkalküberdeckung des Sandsteines liegen und der Bereich, in dem beide Komponenten gemischt sind.

Insgesamt zeigt sich zunächst mit zunehmender Muschelkalküberdeckung und steigender Zumischung von Muschelkalkwässern zu Sandsteinwässern eine ansteigende Ca^{2+}-Konzentration der untersuchten Grundwässer. Im einzelnen ergibt sich dabei folgende Gruppierung:

Wässer aus dem Bereich des offenen Sandsteines:

Zu dieser Gruppe gehören die Brunnen in Limbach (42) und Eschweilerhof (41), wie auch ein Teil der Brunnen von St. Ingbert und Rohrbach (3,9,15).

In diesen Bereich fällt auch ein Teil der Grundwässer aus Tiefbohrungen um Lautzkirchen (53,55), Einöd (47) und Bierbach (49) in denen die geringe Ca-Ionenkonzentration im Wasser nicht mehr durch die fehlende Aufhärtung des Wassers im Oberen Buntsandstein und Muschelkalk zu erklären ist, zumal Grundwässer benachbarter Bohrungen höhere Ca-Ionenkonzentrationen aufweisen. Die weichen Wässer dieser Bohrungen stammen aus den tieferen und karbonatarmen Schichten des Mittleren Buntsandsteines, weshalb sie auch etwa die gleiche chemische Zusammensetzung wie die flacheren Brunnen des Mutterbachtales zeigen.

Bereich der Mischwässer aus dem Buntsandstein und Muschelkalk:

Mit den Bohrungen Au 1 (3), Kirkel 2 (39,40), den Bohrungen in Niederwürzbach (50,51,52) und Homburg (43,44), den Tiefbohrungen in Lautzkirchen (53,55,57) und dem Brunnen in Herbitzheim (103,104) finden sich hier Bohrungen, in denen eine Verbindung zum Muschelkalk oder zum Oberen Buntsandstein vorhanden ist. In den Tiefbohrungen bleibt der Anteil der Wässer aus dem Muschelkalk und dem Oberen Buntsandstein gering. Dies ist besonders deutlich bei der Bohrung Herbitzheim zu erkennen, deren Einzugsgebiet völlig mit Muschelkalk überdeckt ist, sodaß bei den Wässern dieser Bohrung eine wesentlich höhere Ca^{2+}-Ionenkonzentration verständlich wäre. Durch

Bohrtiefen bis zu 500 m in den Mittleren Buntsandstein überwiegt aber der Einfluß dieses Grundwasserleiters. Die hohe HCO_3^--Konzentration im Wasser dieser Bohrungen ist ein Hinweis auf die Lösung von Karbonaten aus dem Oberen Buntsandstein und aus dem Muschelkalk.

Bereich der Wässer aus der Muschelkalküberdeckung:

In diesen Bereich gehören die Brunnen und Quellen aus der Muschelkalküberdeckung (z.B. 94,96,99) und aus dem Oberen Buntsandstein (66). Die HCO_3^--Konzentrationen zeigen mit der analogen Zunahme der Ca-Ionenkonzentration einen hohen Anteil an Wässern aus der Muschelkalküberdeckung, der teilweise durch Wässer aus dem Buntsandstein verdünnt wird (z.B.77,109,113).

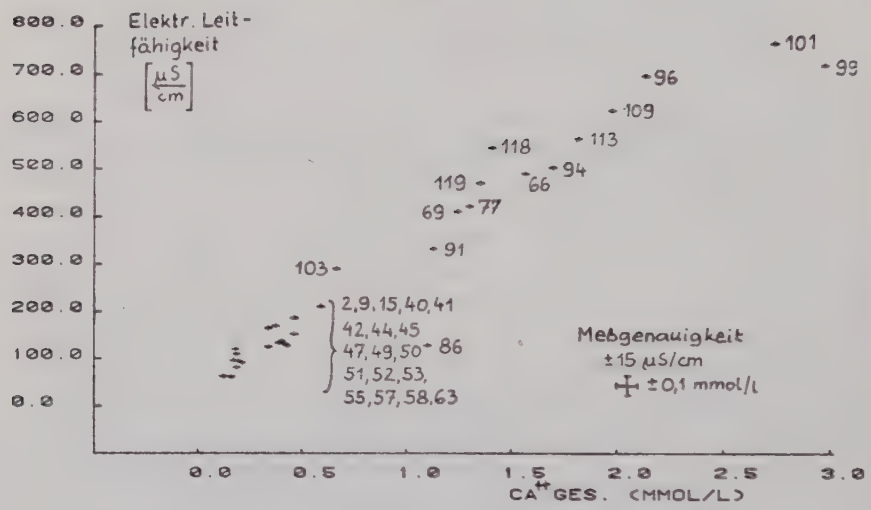


Abb.(18): Korrelation der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers (als Maß der Gesamtmineralisation der Grundwässer) mit den Ca^{2+}-Konzentrationen.

Abb.(18) zeigt die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers durch die zunehmende Konzentration an chemischen Inhaltsstoffen. Die Ursache für die, entsprechend der Mächtigkeit der Muschelkalküberdeckung zunehmende Mineralisierung der Grundwässer ist der steigende Anteil von Muschelkalkwässern in den geförderten Grundwässern.

5.3.1 Die Lösung von Dolomit ($Ca\text{-}Mg\text{-}(CO_3)_2$)

Nimmt man an, daß das in den Wässern gelöste Mg^{2+} nach:

$$Mg(CO_3) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 \cdot (HCO_3^-)$$

aus der Lösung von Dolomit stammt, so ergibt sich die in Abb.(19) eingezeichnete Gerade mit einem Ionenverhältnis Ca/Mg=1. Die Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Konzentrationen der untersuchten Wässer erfüllen diese Beziehung weitgehend, was auf den hohen Dolomitanteil im saarländischen Muschelkalk zurückzuführen ist (vgl.Tab.(10)).

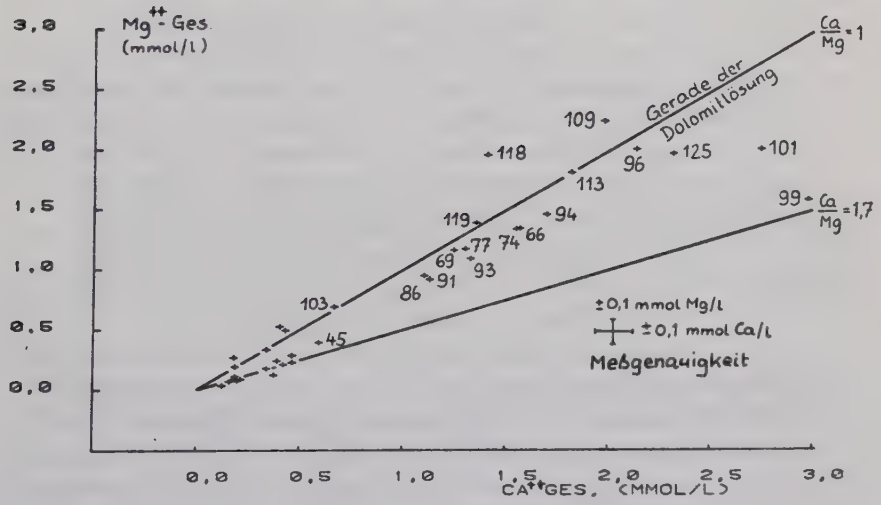


Abb.(19): Gemessene Ca- und Mg-Ionenkonzentrationen in den untersuchten Grundwässern. Eingezeichnet sind die Geraden der Lösung von Dolomit mit einem Ca^{2+}/Mg^{2+}-Verhältnis von 1 und 1.7.

Gesteinsart	Ca/Mg-Verhältnis
Magnesium-Dolomit	1.0 - 1.5
Dolomit	1.5 - 1.7
Schwach kalkiger Dolomit	1.7 - 2.0
Kalkiger Dolomit	2.0 - 3.5
Calcitischer Kalkstein	100

Tab. (10): Klassifikation von Kalkstein und Dolomit (nach CHILINGAR,1957 (aus WERLE,1978))

Nach Untersuchungen von WERLE (1978) ist nämlich im Unteren Muschelkalk der Calcitanteil dem überwiegenden Dolomitanteil untergeordnet. Bei einer Verschiebung der gemessenen Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Konzentrationen zu höheren Ca^{2+}-Konzentrationen kann die Lösung von Gips angenommen werden (vgl.Kap.5.3.2).

Eine, der Magnesium-Dolomitlösung entsprechend zu hohe Ca^{2+}-Konzentration zeigen in Abb.(19) die Wässer der Bohrungen Erfweiler-Ehlingen (125), Rubenheim (101) und der Quelle in Rubenheim (99). Hier ist die Zunahme des Einflußes von Ca-reicheren Gesteinsschichten anzunehmen. Für Wasser aus der Quelle und aus dem Brunnen in Rubenheim (99,101) fallen die hohen Sulfatwerte auf, weswegen eine Lösung von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) vermutet werden kann (vgl.Kap.5.3.2).

5.3.2 Die Lösung von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

In Abb.(20) wird die nach der Dolomitlösung "überschüssige" Ca-Ionenkonzentration $Ca_{ges.}-Ca_{dolomit}=Ca_{Gips}$ (mmol/l) mit der Sulfatkonzentration der Grundwässer in Beziehung gesetzt.

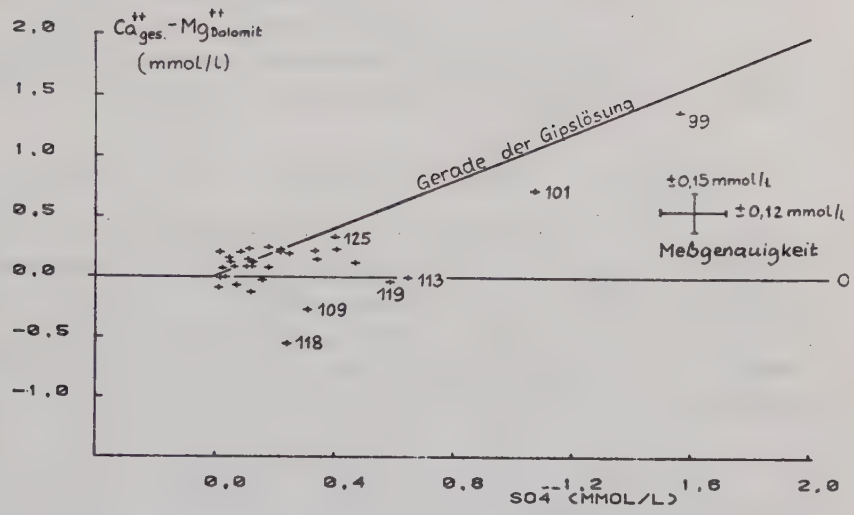


Abb.(20): Korrelation der nach der Dolomitlösung "überschüssigen" Ca-Ionenkonzentration mit der gemessenen Sulfatkonzentration. Die eingezeichnete Gerade ist die der theoretischen Gipslösung. Für die Bestimmung der Ca-Ionenkonzentration beträgt der Fehler +-0.15mmol/l und für SO_4 +-0.12mmol/l.

Dabei ergibt sich, daß die meisten Wässer innerhalb des Analysenfehlers um den Nullpunkt liegen. Dies bedeutet, daß die Lösung von Gips in den untersuchten Grundwässern ein untergeordneter Vorgang ist. Ausnahmen sind die Wässer des Brunnens (101) und der Quelle in Rubenheim (99), bei denen aus Abb.(20) ein Anteil an gelöstem Gips zu vermuten ist. Die Grundwässer aus den Bohrungen Altheim 1 (109) und Reinheim (118) als Brunnen des muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiters sind dagegen entsprechend an Calcium untersättigt.

5.3.3 Die Lösung von Calcit ($CaCO_3$)

WERLE (1978) bezeichnet Calcit als untergeordnetes Mineral des Muschelkalkes, das sekundär als Lösung in Hohlräume des Gesteines eingebracht worden ist und dort Kristalle ausgebildet hat. Da Calcit in den von ihm durchgeführten Analysen nur in Spuren nachzuweisen war, wurde angenommen, daß Calcit kaum zur Aufhärtung der Wässer aus dem Muschelkalk beiträgt:

$$Ca\,CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

Korreliert man die nicht der Dolomitlösung und nicht der Gipslösung zugehörige Ca-Ionenkonzentration mit den gemessenen HCO_3^--Konzentrationen, so sollten die Meßwerte bei der Lösung von Calcit auf einer Geraden liegen. Findet keine merkliche Calcitlösung statt, so ist eine Lage der Meßwerte im Fehlerbereich um Null zu erwarten.

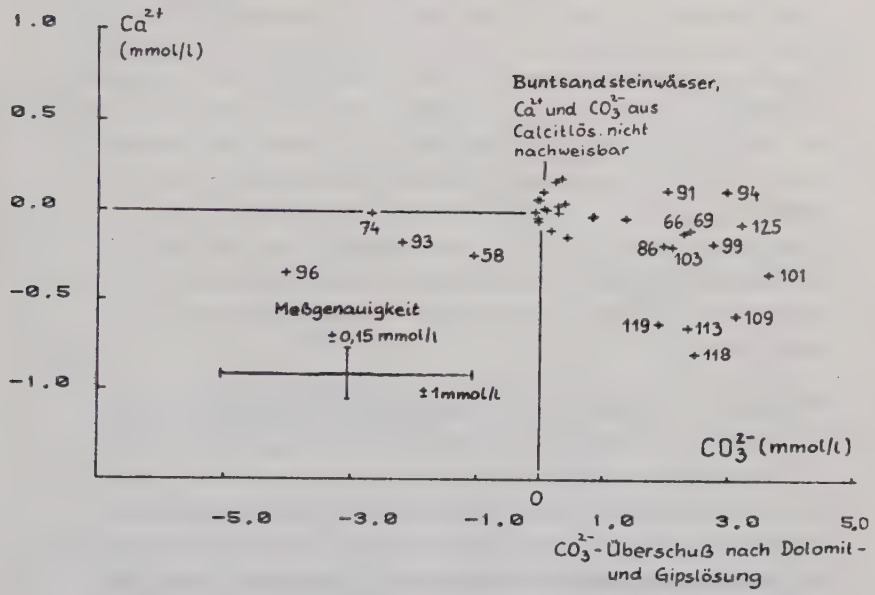


Abb.(21): Korrelation von überschüssigen Ca^{2+}-Ionen nach der Lösung von Dolomit mit dem Überschuss an CO_3^{2-}.

Die Grundwässer aus den Bohrungen des Buntsandsteines liegen in dem von 0 mmolCa^{2+}/l Wasser nicht unterscheidbaren Bereich und zeigen mit den zugehörigen CO_3^{2-}-Konzentrationen, die ebenfalls um 0 streuen, keine merkliche Calcitlösung an. Im Punktefeld der Grundwässer 66,69,86,91,94,99,103 und 125 stammt ebenfalls alles Calcium aus dieser Lösung; es deutet sich jedoch die Lösung eines karbonathaltigen Minerales z.B. von Calcit oder von kalkreicherem Dolomit an, was an der Gruppe der Wässer aus den Brunnen 109,113,118,119 deutlich wird (vgl. Abb.(19)).

5.4. ^{3}H-, ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Grundwässer

Im Hinblick auf die Datierung von Grundwässern durch die Bestimmung von ^{14}C- und ^{39}Ar-Isotopengehalten, wurde eine erste Gruppierung der Wässer nach ihrer mittleren Verweilzeit durch die Bestimmung der ^{3}H- und der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte vorgenommen. Dabei können aus dem ^{3}H-Gehalt der untersuchten Grundwässer mittlere Verweilzeiten bis zu einigen Jahrzehnten und aus den ^{2}H- und ^{18}O-Gehalten mittlere Verweilzeiten über ca. 10000a abgeschätzt werden (vgl.Kap.1.3.2). Die Umweltisotope ^{3}H, ^{2}H und ^{18}O sind ideale Tracer, die keinen Wechselwirkungen im Grundwasserleiter unterliegen (vgl.Kap.1.3.2). Die gemessenen Isotopengehalte der untersuchten Wässer sind in Tab.A2, Kap.9 (Anhang III) aufgelistet.

5.4.1. ^{3}H-Gehalte der Grundwässer des offenen und überdeckten Sandsteingrundwasserleiters

Durch die Bestimmung der ^{3}H-Gehalte im Grundwasser kann abgeschätzt werden, in welchen Bohrungen die Wasserwegsamkeit der Muschelkalküberdeckung zu einem raschen Eintrag von oberflächennahem Grundwasser in tiefliegende Schichten des Grundwasserleiters führt. Abb.(22) zeigt die ^{3}H-Gehalte der Grundwässer des Untersuchungsgebietes in Abhängigkeit von der Ca^{2+}-Konzentration, durch welche die Grundwässer aus dem offenen und muschelkalküberdeckten Grunwasserleiter unterschieden werden können (vgl.Abb.(17)).

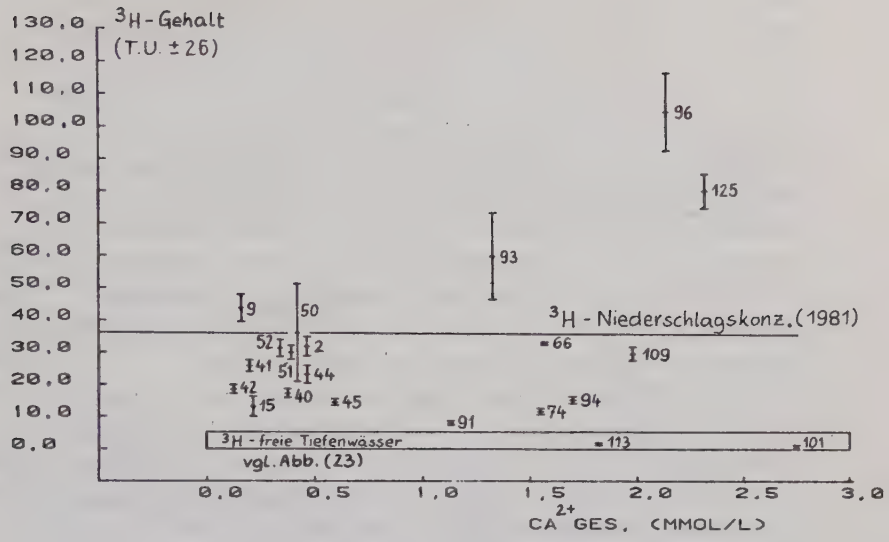


Abb. (22): ^3H-Gehalte von Grundwässern des offenen (< 1 mmol Ca^{2+}/l Wasser) und des muschelkalküberdeckten (> 1 mmol Ca^{2+}/l Wasser) Sandsteingrundwasserleiters. Angegeben ist die 2 σ-Streuung des ^3H-Meßwertes. Zum Vergleich mit den ^3H-Gehalten der Grundwässer ist der mittlere ^3H-Gehalt im Niederschlag des Jahres 1981 eingezeichnet.

Die ^3H-Gehalte der Grundwässer aus den flachen Brunnen des offenen Sandsteingrundwasserleiters (z.B.2,9,15,40,45,50,52,66) heben sich deutlich von den ^3H-freien, tiefliegenden Wässern des offenen und überdeckten Sandsteingrundwasserleiters ab. Die etwa gleichen ^3H-Gehalte der Grundwässer aus den Bohrungen (40),(41),(42),(44),(45),(50),(51) und (52) deuten auf einen gleichen Zumischungsanteil rezenten Wassers oder, bei Abwesenheit von Klüften, auf dieselbe mittlere Verweilzeit der Grundwässer hin (vgl.Kap.4). Auffallend ist der Unterschied im ^3H-Gehalt der Wässer aus den Brunnen Ingbert R3 (9) und R4 (15), die in der gleichen geologischen Formation liegen.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Vorhandensein einer Kluft im engeren Einzugsbereich des Brunnens R3 (9), wodurch dem Anteil des Wassers, wie es in R4 (15) gefördert wird, Oberflächenwasser geringer mittlerer Verweilzeit zugemischt wird.
Bei den tiefliegenden Grundwässern mit meßbaren ^{3}H-Gehalten ist der ^{3}H-Gehalt von Grundwasser aus dem Brunnen Blickweiler 4 (74) überraschend. Obwohl dieser Brunnen vom Ausbau und von der Bohrtiefe her (Betonabdichtung 40 m, Vollrohr, Bohrtiefe 465 m) mit den übrigen Tiefbohrungen vergleichbar ist, zeigt das aus ihm geförderte Wasser einen ^{3}H-Gehalt von 10 TU, der nur durch eine tiefreichende Zumischung z.B. von Niederschlagswässern in das Tiefenwasser des Mittleren Buntsandsteines zu verstehen ist.
EINSELE & SCHIEDT,(1969) ordnen das Grundwasser dieses Brunnens den übrigen Tiefwässern zu, wie es z.B. aus den Bohrungen Lautzkirchen 2 (57), Lautzkirchen 3 (58) und Blickweiler 3 (69) gefördert wird (vgl.Abb.(23)). Entsprechend den gemessenen ^{3}H-Gehalten (vgl.Tab.A2, Kap.9 (Anhang III)) wird in diesen Brunnen aber im Gegensatz zum Brunnen Blickweiler 4 (74) ^{3}H-freies Grundwasser der tiefliegenden Schichten des Mittleren Buntsandsteines gefördert.

Die Grundwässer aus der Gangelbrunnenquelle (96) und aus dem Tiefbrunnen in Erfweiler (125) zeigen ^{3}H-Gehalte, die eine relativ geringe mittlere Verweilzeit vermuten lassen.

Die ^{3}H-Gehalte des Grundwassers der Mariannenquelle (66), die Grundwasser des Oberen Buntsandsteines erschließt, zeigen eine Zumischung oberflächennahen Wassers bzw. eine mittlere Verweilzeit von ca.4a (EM), (vgl.Abb.(11)) an, wie es für Grundwasser aus den oberflächennahen Schichten des Sandsteingrundwasserleiters typisch ist.

Das Grundwasser aus der Bohrung Heckendalheim (94) zeigt mit 15+-1TU den Eintrag von Sickerwässern der Muschelkalküberdeckung in tiefliegende Schichten des Grundwasserleiters. Im Wasser der Bohrung Altheim 2 (113) ist mit einem ^{3}H-Gehalt von 1.6+-0.5TU der Zumischungsanteil von Sickerwässern aus dem Muschelkalk noch geringer.

Analog zur Zumischung von Sickerwasser aus der Muschelkalküberdeckung in Wasser der Bohrung Altheim 2 (113) kann der ^3H-Gehalt von 30TU im Wasser der Bohrung Altheim 1 (109) durch einen höheren Anteil von Sickerwasser aus der Muschelkalküberdeckung erklärt werden.

Zur weiteren Diskussion werden in Abb.(23) die ^3H-Gehalte der tiefliegenden Grundwässer mit ^3H-Gehalten zwischen 1 und 3 TU in Abhängigkeit von der Ca-Ionenkonzentration dargestellt.

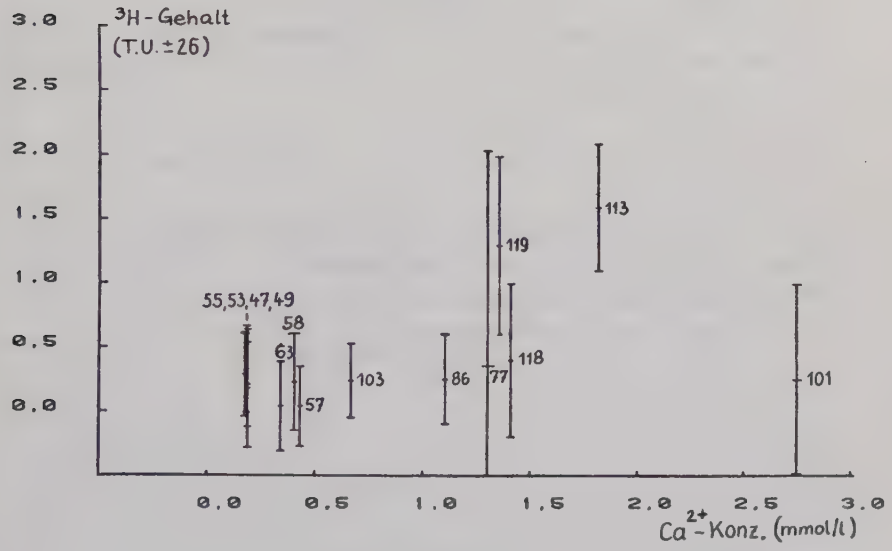


Abb. (23): Die ^3H-Gehalte der Wässer aus den Tiefbrunnen des Bliestales.

Nach Abb.(23) liegen die ^3H-Gehalte der Grundwässer aus den Tiefbrunnen in Einöd 19 (47), Bierbach 3 (49), Lautzkirchen 4 (53), Lautzkirchen 2 (55), Lautzkirchen 3 und 2 (57,58), Blieskastel 1 (63), Wolfersheim 3 (86), Rubenheim (101), Herbitzheim (103) und Reinheim (118) im Fehlerbereich um 0 TU. Damit ist gezeigt, daß durch die meist bis 50 m unter Flur reichende Betonabdichtung (Vollrohr) dieser Brunnen eine effektive Absperrung gegen eindringendes, oberflächennahes Wasser gegeben ist, sodaß aus ihnen nur Tiefenwässer des Buntsandsteines gefördert werden.

Der ^{3}H-Gehalt zeigt, daß dies auch für den Brunnen Blickweiler 5 (77) gilt, obwohl in dessen Einzugsgebiet tiefreichende Klüfte auftreten (vgl.Kap.5.7.3). Die Grundwässer aus den Bohrungen in Bliesmengen (119) und Altheim 2 (113) zeigen mit 1.3+-0.7TU bzw. 1.6+-0.5TU nachweisbare ^{3}H-Gehalte, was auf eine Zumischung von jungen Wässern aus der Muschelkalküberdeckung zu den ^{3}H-freien Wässern des Buntsandsteines hindeutet. Um diesen Fragen im Grundwasser aus der Bohrung Altheim 2 nachzugehen, wurden zeitlich aufeinanderfolgende Wasserproben aus der Bohrung Altheim 2 auf ihren ^{3}H-Gehalt untersucht. Dabei ergaben sich gleiche ^{3}H-Gehalte, welche konstante Mischungsverhältnisse der Wasserkomponenten bzw. mittlere Verweilzeiten der Grundwässer über 50a erkennen lassen.

5.4.2. ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der untersuchten Wässer

Um die ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der untersuchten Grundwässer im Zusammenhang mit den ^{2}H- und ^{18}O-Gehalten in Niederschlagswässern darzustellen, zeigt Abb.(24) die $\delta^{2}H$- $\delta^{18}O$-Relation dieser Meßwerte.

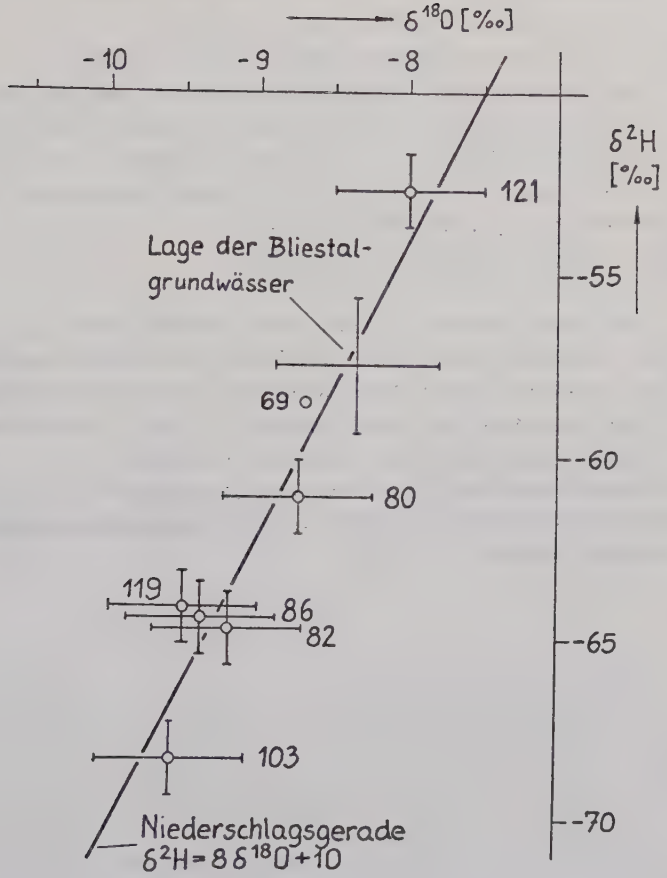


Abb. (24): ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der untersuchten Grundwässer. Mit $\delta^{2}H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ o/oo ist die "Niederschlagsgerade" angegeben. Die Wässer aus den Bliestalbohrungen finden sich in dem eingezeichneten Bereich um -57.1+-1.8 o/oo für ^{2}H und -8.3+-0.22 o/oo für ^{18}O. Die relativ niederen δ-Werte der Grundwässer aus den Brunnen 82,86,103 und 119, verglichen mit den ^{2}H- und ^{18}O-Mittelwerten der Grundwässer des Bliestales zeigen, daß Anteile dieser Wässer unter anderen klimatischen Bedingungen gebildet wurden (Paläowässer).

Die ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Wässer aus 13 Bohrungen im Bliestal liegen im $\delta^{2}H$ $\delta^{18}O$-Diagramm (Abb.(24)) innerhalb des Fehlerbereichs (2σ-Kriterium), auf der Niederschlagsgeraden

$$\delta^{2}H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \quad (o/oo)$$

und sind deshalb als meteorische Wässer anzusehen.
Die niedrigen ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser der Bohrungen in Wolfersheim (82,86), der Bohrung in Herbitzheim (103) und der Bohrung Bliesmengen (119) zeigen gegenüber heute andere (kühlere) Klimaverhältnisse bei der Grundwasserneubildung an (Paläowasser) (vgl.YURTSEVER & GAT,1981; MOSER & RAUERT,1980;EICHINGER,1982).

Bei einem artesischen Auslaufversuch korrelierten EINSELE & SCHIEDT,(1969) die gemessene Grundwassertemperatur mit der Bohrtiefe des untersuchten Brunnens. Mit zunehmender Bohrtiefe stellten sie dabei eine mit 1.7-1.9 °C/100m steigende Grundwassertemperatur fest. Aus der erhöhten Grundwassertemperatur folgerten sie tiefliegende und deshalb alte Grundwasservorkommen, die in der untersuchten Bohrung erschlossen wurden.

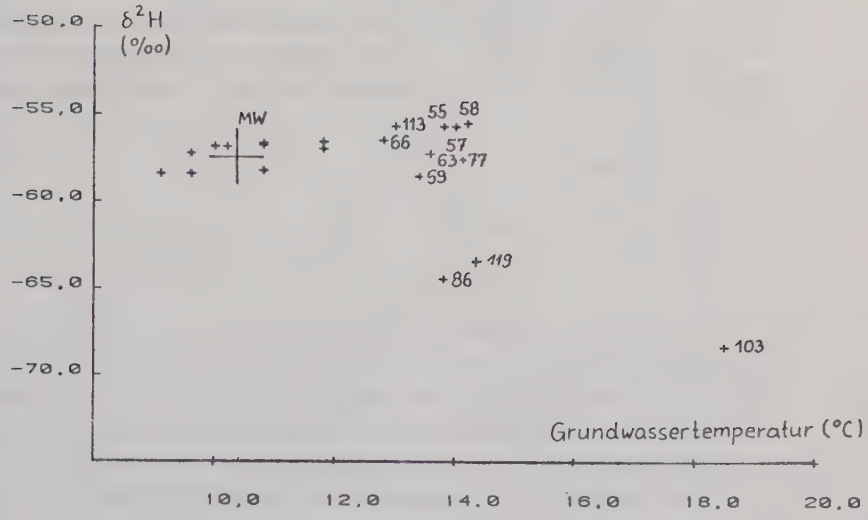


Abb.(25): Abreicherung der gemessenen ^{2}H-Gehalte durch die Zumischung tiefliegender Buntsandsteinwässer. Mit "MW" ist der Bereich der oberflächennahen Grundwässer angegeben. Im Falle der ^{2}H-Gehalte der Wässer aus den Bohrungen in Wolfersheim (86), Herbitzheim (103) und in Bliesmengen (119) ist die erhöhte Grundwassertemperatur nach EINSELE & SCHIEDT, (1969) ein Hinweis auf die Erschließung tiefliegender und alter (pleistozäner) Grundwässer. Bei der Gruppe der Brunnen (55),(58),(66),(69), und (113) handelt es sich dagegen um Wässer mit geringeren Verweilzeiten.

Hierzu zeigt Abb.(25) für einige der untersuchten Grundwässer den Zusammenhang zwischen ^{2}H-Gehalt und Grundwassertemperatur. Während die Temperaturzunahme und die damit verbundene Abnahme der ^{2}H-Gehalte im Wasser der Bohrungen Wolfersheim 3 (86), Bliesmengen (119) und Herbitzheim (103) durch die Förderung von altem Tiefenwasser zu verstehen ist, zeigen einige Brunnen im muschelkalküberdeckten Bereich (63,66,69,77,113) trotz erhöhter Grundwassertemperatur

keine, gegenüber dem für die ^{2}H-Gehalte flachliegender Grundwässer angegebenen Mittelwert, geänderten ^{2}H-Gehalte. Für diese Brunnen des Muschelkalk-überdeckten Buntsandsteines muß daher Wasser mit mittleren Verweilzeiten unter 10000 a angenommen werden. Wegen der geothermischen Tiefenstufe ist hier zwar eine erhöhte Grundwassertemperatur festzustellen, sie entspricht aber nicht wie in Herbitzheim und Wolfersheim der Förderung pleistozäner Grundwässer mit mittleren Verweilzeiten über 10000a.

5.5. ^{13}C-Gehalte im Gestein und in dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff

Die Messung des ^{13}C-Gehaltes an Gesteinsproben des Grundwasserleiters präzisiert die nach dem Isotopenaustauschmodell errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte der Grundwässer und läßt abschätzen, in welchem Ausmaß ein Isotopenaustausch zwischen dem Karbonat des Gesteines und dem als CO_2 und HCO_3^- im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff stattgefunden hat (vgl. Kap.8 (Anhang II)).

5.5.1. ^{13}C-Gehalte in den Gesteinen der Schichten des Grundwasserleiters

Um die $\delta^{13}C$-Werte der Gesteinsschichten des Grundwasserleiters zu bestimmen, wurden an verschiedenen Stellen des Bliestales, an denen die wesentlichen Schichten des Grundwasserleiters ausstreichen oder durch Bergwerke und Bohrungen zugänglich sind, Gesteinsproben entnommen.
Die an diesen Gesteinsproben gemessenen ^{13}C-Gehalte sind in Tab.(11) zusammengestellt.

Gesteinsschicht	Schichtanteil am Bohrprofil %	^{13}C-Gehalt des Gesteines $\delta^{13}C$(o/oo)	C-Konzentration des Gesteines (mg/kg)
Oberer M.kalk:	-	-	-
Mittl. M.kalk:			
Oberer Teil	-	-0.2+-0.3	19200
Unterer Teil	-	+0.5+-0.4	40100
Unterer M.Kalk:	3.2		31000
Oberer Teil	-	-0.4+-0.1	-
Mittl. Teil	-	+1.0+-0.1	-
Oberer B.Sandst.:	17.6	-1.4+-0.05	27
Mittl. B.Sandst.:			
Karlstal-und Rehbergschicht:	73.3	-5 - -8*)	~0.25
Trifelsschicht und Rotliegendes:	5.7	-5 - -8	0.50-0.17

Tab. (11): Karbonatkonzentrationen und $\delta^{13}C$-Werte der Schichten des Grundwasserleiters im Untersuchungsgebiet. Die Angabe der Schichtanteile bezieht sich auf den Anteil am gesamten Grundwasserleiter etwa in der Höhe von Herbitzheim.
*): Der $\delta^{13}C$-Wert des Mittleren Buntsandsteines ist wegen der geringen Karbonatkonzentration aus der Messung des $\delta^{13}C$ - Wertes von in rezentem Wasser gelöstem Karbonat errechnet.

Die in der Tab.(11) für die ^{13}C-Gehalte angegebenen Fehler ergeben sich aus der Mittelung mehrerer Proben und aus dem Streubereich der Messung. Die Drift der $\delta^{13}C$-Werte von -6 o/oo für den Mittleren Buntsandstein zu Werten bei +1 o/oo und 0 o/oo $\delta^{13}C$ entsprechen den aus der Literatur bekannten ^{13}C-Werten von Süß-bzw.Salzwassersedimenten (vgl.KEITH & WEBER,1964; EICHINGER,1982; MOSER & RAUERT,1980).

Die Kohlenstoffkonzentrationen zeigen die Karbonatarmut des Mittleren Buntsandsteines und des oberen Teiles der Trifelsschichten. Da bei diesen geringen Karbonatkonzentrationen die Messung von ^{13}C im Bereich der Kontamination von oberflächennah entnommenen Proben liegt, konnte an 8kg Gesteinsmaterial des Mittleren Buntsandsteines nur die gesamte Karbonatkonzentration und nicht der ^{13}C-Gehalt des Gesteins ermittelt werden.

Der angegebene Wert von -6 o/oo $\delta^{13}C$ ergibt sich aus dem Isotopenmischungsmodell. Dabei wird angenommen, daß der in Grundwässern geringer Verweilzeit gemessene ^{13}C-Gehalt sich aus der Mischung des ^{13}C-Gehaltes von Bodengas-CO_2 und dem von Gesteinskarbonat zusammensetzt und nicht durch Kohlenstoff-Isotopenaustausch beeinflußt ist (vgl. Kap.8 (Anhang II)).

5.5.2. Gewichtung der ^{13}C-Gehalte im Gestein nach der Mächtigkeit der erbohrten Schichten des Grundwasserleiters und nach der im Grundwasser gelösten Ca-Ionenkonzentration

Ausgehend von dem prozentualen Anteil der einzelnen Schichten des Grundwasserleiters am Bohrprofil und den für diese Schichten gemessenen $\delta^{13}C$-Werten des Gesteines, kann der im Grundwasser der Bohrungen wirksame ^{13}C-Gehalt des Gesteins $\delta^{13}C_{Gest.}$ abgeschätzt werden. Er ergibt sich näherungsweise zu:

$$\delta^{13}C_{Gest.} = \frac{(\%)mu \cdot \delta^{13}C_{mu} + (\%)so \cdot \delta^{13}C_{so} + (\%)sm \cdot \delta^{13}C_{sm} + (\%)Bk \cdot \delta^{13}C_{Bk}}{100} \qquad (Gl.5.$$

Darin bedeuten:

(%)mu	prozentualer Schichtanteil des Unteren Muschelkalkes
$\delta^{13}C_{mu}$	^{13}C-Gehalt des Unteren Muschelkalkes
	analog für: "so" Oberer Buntsandstein
	"sm" Mittlerer Buntsandstein
	"Bk" Basiskonglomerat

Tab. (12) faßt die so errechneten, wirksamen ^{13}C-Gehalte einiger Tiefbohrungen zusammen.

Brunnen	Schichtbezeichnung				$\delta^{13}C_{g.}$
	mu	so	sm	Bk	
$\delta^{13}C$(o/oo)	+1	-1.4	-6	-9.7	
	Schichtanteil in %				
Herbitzh.	3.2	17.6	73.3	5.7	-5.1
Wolfersh. 3		14.0	78.8	7.0	-5.5
Wolfersh. 2		13.2	77.7	9.0	-5.7
Wolfersh. 1		9.5	80.1	10.2	-5.9
Blickw. 5		16.0	83.0		-5.2
Blickw. 4		8.5	82.2	9.2	-5.9
Blickw. 3		8.4	88.4	3.0	-5.7
Blickw. 2		7.8	81.4	10.7	-6.0
Bliesk. 1			90.0	9.4	-6.3
Lautzk. 3			100.0	0.5	-6.0
Lautzk. 2			100.0	1.0	-6.0
Lautzk. 1			92.0	7.6	-6.2
Bierb. 2			100.0		-6.0
Bierb. 1			100.0		-6.0
Bierb. 3			94.0	5.2	-6.1
Einöd 2			94.0	5.2	-6.1

Tab. (12): Gewichtete $\delta^{13}C$-Gesteinswerte ($\delta^{13}C_{g.}$) des Grundwasserleiters, wie sie sich aus den prozentualen Schichtanteilen der in den Bohrungen aufgeschlossenen Gesteinsschichten ergeben.

Geht man von -6 o/oo $\delta^{13}C$ im Mittleren Buntsandstein aus und nimmt an, daß der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff aus der Lösung von Dolomit stammt, so geht der errechnete ^{13}C-Wert des Gesteines mit zunehmender Muschelkalküberdeckung in den Wert des Muschelkalkes über, da sich mit dessen Lösung auch sein $\delta^{13}C$-Wert auf das Karbonat des Wassers überträgt.

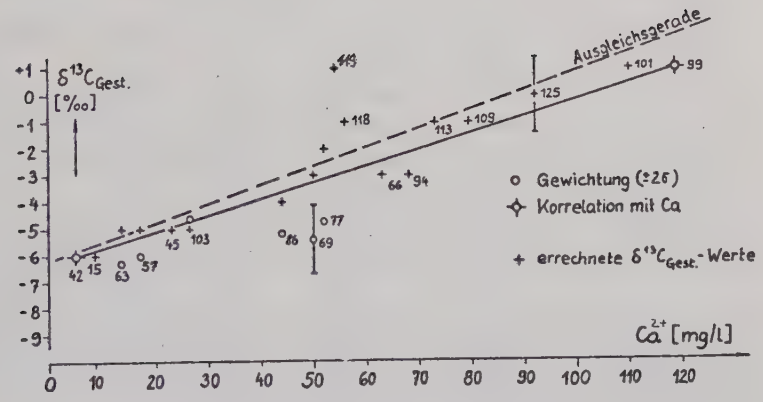


Abb. (26): Vergleich der nach den Schichtenmächtigkeiten gewichteten $\delta^{13}C$-Werte des Gesteines (o/oo $\delta^{13}C_{gest.}$) (vgl. Tab.(12)) mit den $\delta^{13}C$-Gehalten, wie sie sich aus der linearen Zunahme der Ca-Ionenkonzentration, entsprechend der Lösung von Dolomit ergeben (⊹). Eingezeichnet ist mit --- die Gerade zwischen - 6 o/oo $\delta^{13}C$ des "sm" und + 1 o/oo $\delta^{13}C$ des "mk". Die Ausgleichsgerade (---) stellt die Näherung an die errechneten $\delta^{13}C$-Gesteinswerte dar.

Abb.(26) zeigt hierzu die Zunahme des errechneten $\delta^{13}C$-Wertes mit der Zunahme der Ca-Ionenkonzentration aus der Lösung von Dolomit. Die durchgezogene Gerade entspricht der Annahme, daß der im wesentlichen Kohlenstoff- und ^{13}C- liefernde Vorgang die Lösung von Dolomit ist. Hierfür wird angenommen, daß im Konzentrationsbereich bis 120 mg Ca^{2+}/l Wasser der Anstieg des wirksamen ^{13}C-Gehaltes des Grundwasserleiters linear und durch den im Brunnen Limbach (42) und den in der Quelle Rubenheim (99) errechneten ^{13}C-Gehalt des Mittleren Buntsandsteines bzw. durch den der Muschelkalkschichten gegeben ist (⊹). Für Wässer aus den untersuchten Tiefbohrungen sind die

aus dem ^{13}C-Gehalt der Wässer errechneten ^{13}C-Gehalte des Gesteines mit (+) angegeben. Der Streubereich der Errechnung des Gesteinswertes (+-1.4 o/oo $\delta^{13}C$; 2 σ-Kriterium) ergibt sich aus der Streuung der $\delta^{13}C$-Werte bezüglich der Ausgleichsgeraden (+-1.3 o/oo $\delta^{13}C$) und der aus den verschiedenen Muschelkalk-Gesteinsproben erhaltenen Streuung der ^{13}C-Gehalte um einen Mittelwert von +0.75+-0.62 o/oo $\delta^{13}C$. Die Ausgleichsgerade stellt die Regressionsgerade durch alle Meßpunkte außer (103) dar. Für den ^{13}C-Gehalt des Wassers aus der Bohrung Herbitzheim wird der Austausch von Kohlenstoffisotopen angenommen. Die Ausgleichsgerade zeigt mit einem Regressionskoeffizienten r^2=0.92 Übereinstimmung mit der vorher getroffenen Annahme.

Mit (o) sind in Abb.(26) die wirksamen $\delta^{13}C$-Werte bezeichnet, wie sie sich aus den Mächtigkeiten der Schichten des Grundwasserleiters ergeben. Vergleicht man die aus den ^{13}C-Gehalten der Wässer errechneten $\delta^{13}C$-Werte des Gesteines (+) mit den "gewichteten" $\delta^{13}C$-Werten des Gesteines (o), so ergibt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung für beide Methoden den $\delta^{13}C$-Gesteinswert zu ermitteln. Ausfällungsvorgänge von Karbonaten im Mittleren Buntsandstein können zunächst wegen der fehlenden Möglichkeit zur Ausgasung von CO_2 vernachlässigt werden; dies würde auch nur die Gesamtkarbonatkonzentration und unwesentlich den $\delta^{13}C$-Gehalt des Kohlenstoffs ändern (vgl.EICHINGER,1982).

Um an einigen Bohrungen zu zeigen, wie sich eine Änderung des $\delta^{13}C$-Gesteinswertes des Mittleren Buntsandsteines auf die in Kap.5.6 nach dem Isotopenaustauschmodell (vgl.Kap.8 (Anhang II)) errechneten ^{14}C- Anfangsgehalte auswirken würde, werden in Tab.(13) die zu einem angenommenen $\delta^{13}C$-Gesteinswert von -2, -6 und -9 o/oo $\delta^{13}C$ gehörenden Austauschfaktoren g(-2); g(-6) und g(-9) für $\delta^{13}C$-Werte des Bodengases um -22+-1 o/oo angegeben (Definitionen vgl.Kap.8.3). In der 4.Spalte ist der mit der Ca-Ionenkonzentration des Wassers korrelierte ^{13}C-Gehalt des Gesteines mit dem Austauschfaktor g aufgeführt, wie er sich für die realen, angegebenen $\delta^{13}C$-Gesteinswerte ergibt.

Brunnen		Austauschfaktoren g für $\delta^{13}C_{Gest}$-Werte (-2 o/oo)	(-6 o/oo)	(-9 o/oo)	g ($^{13}C_{gest.}$)
Limbach	(42)	1.13	1.17	1.24	1.17 (-6)
R4	(15)	0.97	0.93	0.85	0.93 (-6)
Bliesk.1	(63)	1.13	0.98	0.76	1.02 (-5)
Lautzk.3	(58)	1.13	1.00	0.80	1.04 (-5)
Einöd 19	(45)	1.06	0.94	0.74	0.98 (-5)
Herbitzh.	(103)	0.51	0.10	0	0.22 (-5)
Wolferh.3	(86)	0.97	0.72	0.41	0.86 (-4)
Blickw.3	(69)	0.89	0.62	0.28	0.84 (-3)
Blickw.5	(77)	0.92	0.66	0.33	0.92 (-2)
TB Reinh.	(118)	0.80	0.48	0.04	0.85 (-1)
Mariannqu.	(66)	1.05	0.87	0.65	1.02 (-3)
TB Heckend.	(94)	1.08	0.89	0.66	1.04 (-3)
Altheim 1	(109)	0.98	0.73	0.42	1.03 (-1)
Altheim 2	(113)	0.91	0.64	0.31	0.95 (-1)
TB Erfw.	(125)	1.03	0.84	0.62	1.09 (+0)
Br.Rubenh.	(101)	0.84	0.56	0.21	0.99 (+1)
Qu.Rubenh.	(99)	1.07	0.86	0.61	1.10 (+1)

Tab. (13): Austauschfaktoren g der im Wasser der Bohrungen gemessenen ^{13}C-Gehalte, wobei $\delta^{13}C$-Gesteinswerte des Mittleren Buntsandsteines von - 2; -6 und -9 (o/oo) zugrundegelegt sind. In der letzten Spalte sind die Austauschfaktoren und $\delta^{13}C$-Werte des Gesteines aufgeführt, wie sie aus der Korrelation mit der Ca-Ionenkonzentration der Grundwässer erhalten wurden.

Aus diesen wenig von 1 abweichenden Werten von g ergibt sich zusammen mit dem Vergleich der Punkte (+) und (o) in Abb.(26), daß Isotopenaustauscheffekte im allgemeinen bei den untersuchten Grundwässern des offenen und überdeckten Sandsteingrundwasserleiters vernachlässigt werden können.

5.5.3 ^{13}C-Gehalte des im Wasser gelösten Kohlenstoffs

Die $\delta^{13}C$-Werte des im Wasser als HCO_3^- oder CO_2 gelösten anorganischen Kohlenstoffs sollten eine ähnliche Entwicklung zeigen, wie die $\delta^{13}C$-Werte des Gesteines. Im offenen Buntsandstein sind demnach $\delta^{13}C$-Werte nahe dem Wert des Bodengases von -22 o/oo $\delta^{13}C$ und im muschelkalküberdeckten Bereich solche zu erwarten, die mit -14 o/oo $\delta^{13}C$ die Zumischung von gelösten Gesteinskarbonaten anzeigen.

Abb.(27) zeigt dementsprechend die im Wasser gemessenen ^{13}C-Gehalte in Abhängigkeit von der mit zunehmender Muschelkalküberdeckung steigenden Mg-Ionenkonzentration der Wässer. Der Austausch von Kohlenstoffisotopen deutet sich mit höheren ^{13}C-Gehalten im Wasser der Bohrungen Herbitzheim (103) und Bliesmengen (119) an.

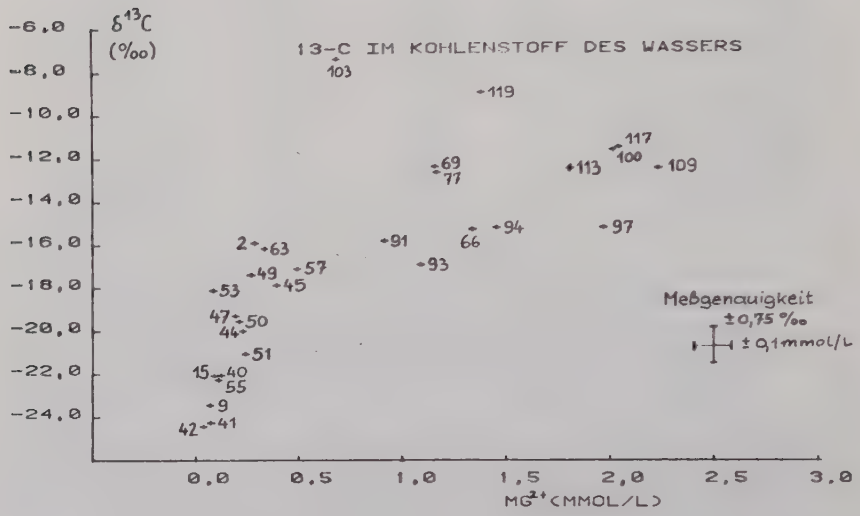


Abb.(27): Änderung der im Grundwasser gemessenen $\delta^{13}C$-Gehalte mit zunehmender Lösung von Karbonaten aus der Muschelkalküberdeckung. Die Lösung von Karbonaten aus der Muschelkalküberdeckung ist durch die steigende Mg^{2+}-Konzentration wiedergegeben.

Der eingezeichnete Fehler des $\delta^{13}C$-Wertes von +-0.75 o/oo entspricht der Gesamtstreuung der $\delta^{13}C$-Werte im Brunnen Blieskastel 1 an 4 Proben im Zeitraum von 2 Jahren. Der Analysenfehler der massenspektrometrischen Messung ist in diesem Gesamtfehler mit +-0.5 o/oo $\delta^{13}C$ berücksichtigt.

Im Bereich von 0-0.5 mmolMg^{2+}/l Wasser zeigt sich für die Brunnen des "sm"- und des "so"-"sm"-Einzugsbereiches eine klare Verschiebung des $\delta^{13}C$-Wertes von -24 bis -16 o/oo. Im Bereich von 1-2.5 mmolMg^{2+}/l Wasser sind die Wässer der Brunnen (91),(94),(97) und der Quelle am TB Obertal (93) Grundwässer aus der Muschelkalküberdeckung. Von deren Bereich der ^{13}C-Gehalte und Mg^{2+}-Konzentration heben sich die Wässer der Bohrungen Herbitzheim (103) und Bliesmengen (119) ab, bei denen ein Austausch von Kohlenstoffisotopen anzunehmen ist. Dies wird in Kap. (5.6) in Zusammenhang mit den ^{14}C-Anfangsgehalten dieser Wässer deutlich.
Um die bisher getrennt behandelten ^{13}C-Gehalte im Gestein und im Kohlenstoff des Wassers zu verbinden, soll im folgenden Abschnitt der nach dem Isotopenmischungsmodell und Isotopenaustauschmodell (vgl.Kap.8.2 und 8.3) errechnete $\delta^{13}C$-Wert des Wassers mit dem gemessenen verglichen werden.

5.5.4. Vergleich der im Kohlenstoff des Wassers gemessenen ^{13}C-Gehalte mit den nach dem Isotopenmischungsmodell und dem Isotopenaustauschmodell errechneten $\delta^{13}C$-Werten

Beim Isotopenmischungsmodell (vgl.Kap.8.2 (Anhang II)) wird angenommen, daß sich der ^{13}C-Gehalt im Karbonat des Wassers, entsprechend der Lösung von karbonathaltigem Gestein zusammensetzt (PEARSON,1965; INGERSON & PEARSON,1964). Dabei gilt die mit den ^{13}C-Gehalten gewichtete stöchiometrische Gleichung der Dolomitlösung durch das CO_2 im Bodengas (vgl.Kap.5.3.1):

$$Ca/Mg\ (CO_3)_2 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca^{2+}/Mg^{2+} + 2 \cdot HCO_3^-$$

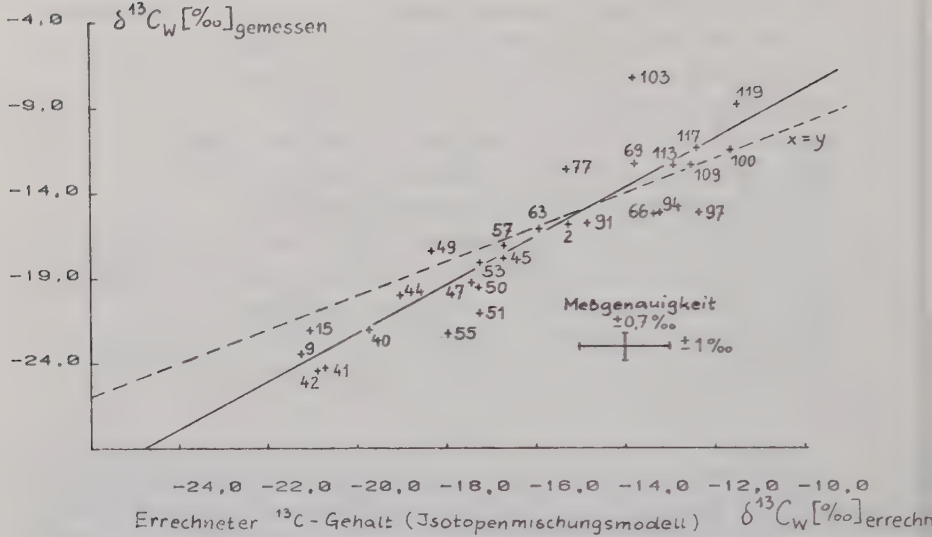


Abb. (28): Vergleich des gemessenen mit dem nach dem Isotopenmischungsmodell errechneten ^{13}C-Gehalt im gelösten anorganischen Kohlenstoff der untersuchten Wässer. Bei der Errechnung wurde $\delta^{13}C_{gas}$ = -22 (o/oo) gesetzt und die in Abb.(26) dargestellten gewichteten ^{13}C-Gehalte des Gesteines verwendet.

In Abb.(28) ist der nach dem Isotopenmischungsmodell für $\delta^{13}C_{gas}$ =-22 o/oo und nach den Schichten des Bohrprofiles gewichtete ^{13}C-Gehalt für den im Wasser gelösten Kohlenstoff aufgetragen und dem gemessenen $\delta^{13}C$-Wert gegenübergestellt. Der Meßfehler von +-0.75 o/oo ergibt sich aus der Streuung einer mehrfachen ^{13}C-Bestimmung im Wasser der Bohrung Blieskastel 1. Der Fehler des errechneten ^{13}C-Gehalts (+-1 o/oo $\delta^{13}C$) ist aus der im Gelände titrierten Menge CO_2 und HCO_3^- abgeschätzt. (Er ist wegen der Abschätzung bewußt groß angesetzt.) Die gestrichelte Linie ist die nach dem Isotopenaustauschmodell zu erwartende Gerade, die durchgezogene

Linie ist die durch die Meßpunkte gelegte Ausgleichsgerade. Sie ergibt mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.81 eine gute Übereinstimmung der errechneten mit den im Grundwasser gemessenen ^{13}C-Gehalte.

5.6 ^{14}C-Anfangsgehalte der untersuchten Grundwässer

In Kap.8 (Anhang II) sind die zur Berechnung des ^{14}C-Anfangsgehaltes entwickelten Korrekturmodelle dargestellt. Im folgenden werden die nach dem Chemiemischungsmodell (TAMERS & SCHARPENSEEL,1970; TAMERS,1975) dem Isotopenmischungsmodell (PEARSON,1965) und dem Isotopenaustauschmodell (EICHINGER,1982; vgl. REARDON & FRITZ,1978 und MOOK,1972/1976/1979) errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte ($A_{o\ chem.}$, $A_{o}\ ^{13}C$, $A_{o\ isot.}$) für die Grundwässer des Untersuchungsgebietes diskutiert. In den Korrekturmodellen wird von den analysierten wasserchemischen Parametern ausgehend, die Konzentration der chemischen Inhaltsstoffe nach einem für Karbonatsysteme modifizierten und auf dem WATEQ-Programm aufbauenden Computerprogramm errechnet bzw. die Bestimmung der wasserchemischen Inhaltsstoffe durch die Errechnung nach diesem Programm überprüft (TRUESDELL & JONES,1974; EICHINGER,1982).

Abb.(29) zeigt zunächst die nach dem Chemiemischungsmodell errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte für alle im Untersuchungsgebiet auf ihren ^{14}C-Gehalt beprobten Grundwässer.

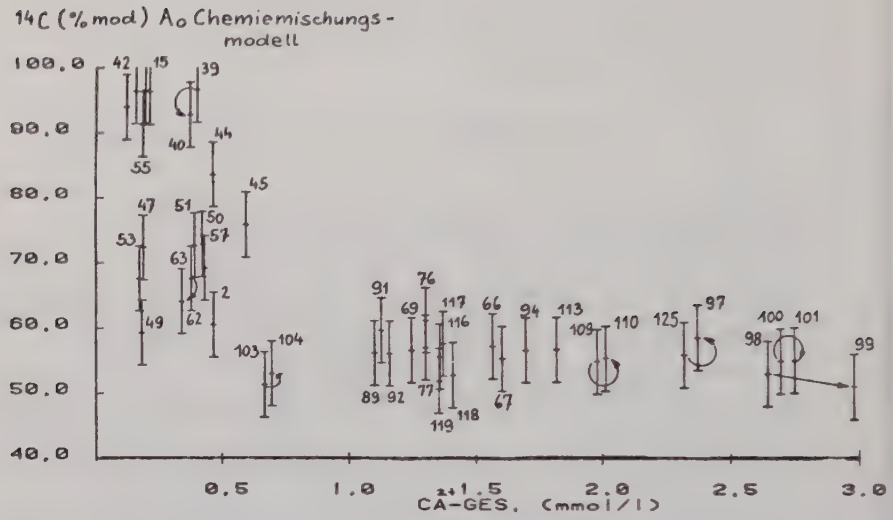


Abb. (29): Nach dem Chemiemischungsmodell berechnete ^{14}C-Anfangsgehalte der Grundwässer. Die Pfeile verbinden zeitlich auseinanderliegende Mehrfachbestimmungen an Wässern gleicher Brunnen.

In den aufgeführten, durch Nummern unterschiedenen Probennahmen sind einige Mehrfachbestimmungen im Untersuchungszeitraum enthalten und mit Pfeilen einander zugeordnet. Sie erlauben eine abschätzende Bestimmung der natürlichen Meßwertstreuung während des Untersuchungszeitraumes. Als Fehler dieser Mittelung ergibt sich z.B. für die maximale Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwert (Δ_{max}) bei:

Blieskastel 1 (62,63,64):
A_o chem. = 65.2+-4.6% $^{14}C_{mod.}$

TB 1 Altheim (108,109,110)
A_o chem. = 54.3+-2.2% $^{14}C_{mod.}$

Reinheim (116,117,118)
A_o chem. = 55.2+-2.5% $^{14}C_{mod.}$
(entspricht 5% des gemessenen Mittelwertes)

Der in Abb.(29) eingetragene Streubereich entspricht der 5%-Meßwertabweichung vom errechneten ^{14}C-Anfangsgehalt wie er im Wasser des Tiefbrunnens Reinheim als maximaler Fehler abgeschätzt wurde. Mit zunehmender Lösung von Gesteinskarbonaten aus dem Muschelkalk ist eine Erniedrigung des errechneten ^{14}C-Anfangsgehalts zu erkennen. So zeigen die Wässer aus den Bohrungen des offenen Sandsteingrundwasserleiters ((9),(15),(39),(40),(41),(42) und (55)) einen ^{14}C-Anfangsgehalt um 94.8+-6.6% $^{14}C_{mod.}$, der wegen der geringen Karbonatkonzentration des Mittleren Buntsandsteines (vgl.Tab.(11)) nur knapp unter dem für das Bodengas angenommenen ^{14}C-Anfangsgehalt von 100% $^{14}C_{mod.}$ liegt.

Bei den Brunnen (2),(42),(44),(45),(49),(50),(51),(57),(62) und (63) zeigt sich in Übereinstimmung mit den $\delta^{13}C$-Werten der Abb.(27) die beginnende Zumischung von ^{14}C-freiem Gesteinskarbonat in einer Verminderung des ^{14}C-Anfangsgehalts, wobei bei gleicher Calciumionenkonzentration z.B. für die Wässer aus den Brunnen (2) und (49) mit 60% $^{14}C_{mod.}$ schon ^{14}C-Anfangsgehalte im Oberen Buntsandstein vorliegen, wie sie auch im Bereich des muschelkalküberdeckten Sandsteines gelten. Insgesamt ergibt sich für den Bereich, in dem ein höherer Anteil von Wässern aus der Muschelkalküberdeckung den Grundwässern des Mittleren Buntsandsteines zugemischt wird (Ca^{2+}-Ionenkonzentration über 1mmolCa^{2+}/l Wasser), ein mittlerer ^{14}C-Anfangsgehalt von:

$$A_{o\ chem.} = 55.6+-5.4\%\ ^{14}C_{mod.}.$$

Für Brunnen mit höherer Ca-Ionenkonzentration zeigt sich ein entsprechend niederer ^{14}C-Anfangsgehalt, der dann trotz zunehmender Ca-Ionenkonzentration keine weitere Erniedrigung des errechneten ^{14}C-Anfangsgehalts ergibt. Dies ist durch die Normierung des Chemiemischungsmodells auf die Menge des im Wasser gelösten CO_2 und HCO_3^- zu erklären.

Abb.(30) zeigt den Vergleich des nach dem Chemiemischungs- und Isotopenmischungsmodell errechneten ^{14}C-Anfangsgehalts der untersuchten Grundwässer. Die Ausgleichsgerade der errechneten A_o-Werte (---) ergibt keine Unterscheidbarkeit zwischen beiden Modellen. Dies ist eine unmittelbare Folge der fast ausschließlichen Dolomitlösung und der relativ einfachen, wasserchemischen Verhältnisse in den Grundwässern des Untersuchungsgebietes.

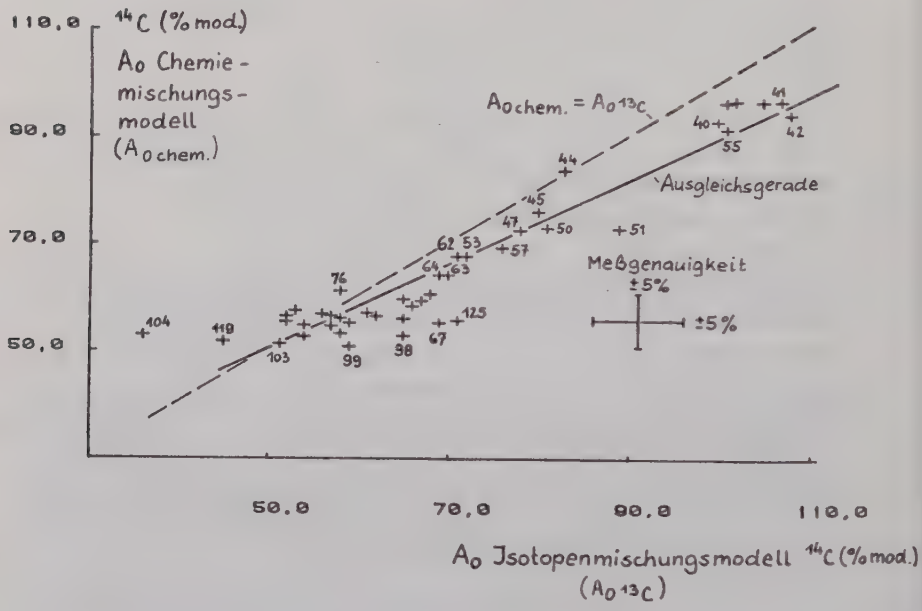


Abb.(30): Korrelation der nach dem Chemiemischungs- und nach dem Isotopenmischungsmodell errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade (____) zeigt mit r^2=0.90 Übereinstimmung beider Modelle. Aus Abb.(29) ist eine Schwankung von +-5% als Streubereich übernommen. Die aus dem Isotopenmischungsmodell errechneten Streubereiche des ^{14}C-Anfangsgehalts über 100% ^{14}C entstehen aus der Streuung in der Bestimmung aller Parameter und der Errechnung des ^{14}C-Anfangsgehalts.

In Abb.(31) ist der nach dem Isotopenaustauschmodell errechnete ^{14}C-Anfangsgehalt gegen die Menge des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffes aufgetragen. Nach den bisherigen Betrachtungen ist zu erwarten, daß die so errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte i.a. innerhalb der Fehler mit den aus dem Chemie- und Isotopenmischungsmodell bestimmten Werten (vgl.Abb.(29) und Abb.(30)) übereinstimmen.

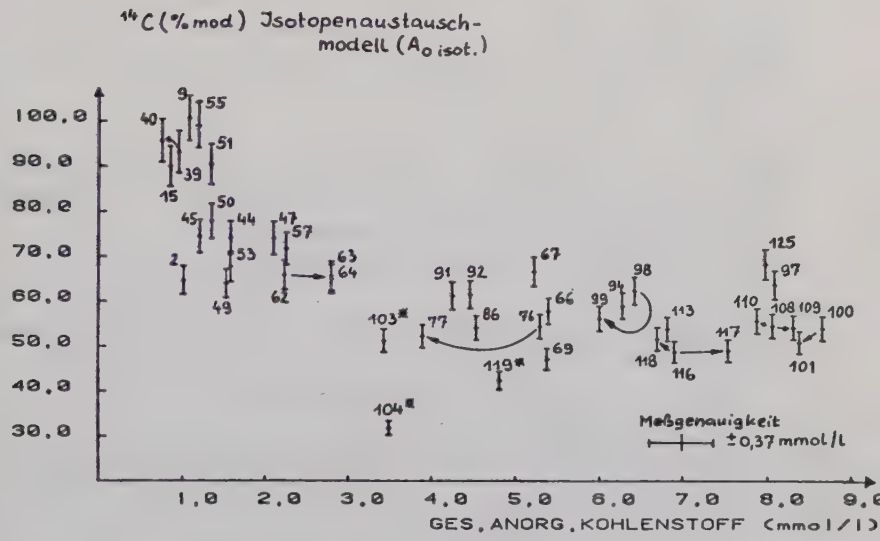


Abb.(31): ^{14}C-Anfangsgehalte, errechnet nach dem Isotopenaustauschmodell, in Abhängigkeit von der Menge des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs. Für die mit (*) gekennzeichneten Anfangsgehalte deutet sich im Vergleich zu Abb.(29) eine Erniedrigung des ^{14}C-Anfangsgehalts durch den Austausch von Kohlenstoffisotopen an. Über Pfeile sind einige Mehrfachbestimmungen hervorgehoben. Der mit (103) bezeichnete ^{14}C-Anfangsgehalt von Wasser der Bohrung Herbitzheim (103,104) ist aus dem Chemiemischungsmodell errechnet und zum Vergleich angegeben.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse zeitlich auseinanderliegender Probennahmen aus der gleichen Bohrung mit Pfeilen versehen. Der angegebene mittlere Fehler der Bestimmung des gesamten anorganischen Kohlenstoffs +-0.37 mmol/l wurde aus den im Wasser gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen errechnet. Für den Streubereich der Errechnung des ^{14}C-Anfangsgehalts wurde aus Abb.(29) der maximale Fehler von +-5% übernommen.
Für die mit (*) gekennzeichneten Wässer der Brunnen Herbitzheim (104) und Bliesmengen (119) deuten sich Isotopenaustauscheffekte an (vgl. Abb.(27)). Zum Vergleich ist für das Grundwasser aus der TB Herbitzheim der nach dem Chemiemischungsmodell (103) und der nach dem Isotopenaustauschmodell mit einem Austauschfaktor g = 0.6 errechnete ^{14}C-Anfangsgehalt (104*) eingetragen.

Abb.(31) zeigt, daß die ^{14}C-Anfangsgehalte in Bereiche der Konzentration an anorganischem Kohlenstoff eingeteilt werden können, die im wesentlichen den Bereichen der Ca-Ionenkonzentration (Abb.(29)) gleichen:

So ergeben sich im Bereich zwischen 0.5 und 3.5 mmolC/l Wasser zwei Gruppen, nämlich:

- Wässer mit Mischungen aus dem offenen Sandsteingrundwasserleiter
  (z.B.(9),(15),(39,40),(41),(42),(51),(55))
  es sind dies Wässer des Mittleren Buntsandsteines mit geringer Lösung von Karbonaten aus dem Oberen Buntsandstein, und

- Mischwässer aus dem offenen und überdeckten Sandsteingrundwasserleiter
  (z.B.((44),(45),(47),(49),(50),(53),(57),(62),(63),(64)).
  In diesem Bereich der Mischung von Wässern des Buntsandsteines und des Muschelkalkes führt die Lösung von Gesteinskarbonaten auch aus dem Oberen Buntsandstein zu einer nachweisbaren Zumischung ^{14}C-freier Gesteinskarbonate und damit zu einer Erniedrigung des errechneten ^{14}C-Anfangsgehaltes.

Im Bereich von 3.5 bis 9 mmolC/l Wasser liegen dagegen die
- Wässer aus dem muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiter
  (z.B.(66),(67),(69),(76),(77),(86),(91),(92),(94),(97),(98),(99),(100),(101),(113),(116),(117),(118),(125)).
  Mit den Wässern der Brunnen in Blickweiler, Altheim und Reinheim ist dies der Bereich von Mischwässern aus dem Muschelkalk und dem Oberen und Mittleren Buntsandstein.

Insgesamt ist die Erniedrigung des errechneten ^{14}C-Anfangsgehalts trotz weiter zunehmender Dolomitlösung bei etwa 1.5 mmol C/l Wasser abgeschlossen.

5.7 ^{39}Ar-, ^{14}C- und ^{85}Kr-Gehalte und mittlere Verweilzeiten der Grundwässer

5.7.1 Auswahl der Probennahmestellen für ^{39}Ar-Bestimmungen

Die bisher einzige Anlage zur Präparation und Messung von ^{39}Ar-Proben aus der Hydrologie steht am Physikalischen Institut der Universität Bern (Dr. Loosli). Sie ist mit eigenen Untersuchungen weitgehend ausgelastet, sodaß die Anzahl der ^{39}Ar-Probennahmen im Rahmen dieser Arbeit leider stark eingeschränkt bleiben mußte. Um trotzdem einen Vergleich von ^{39}Ar- und ^{14}C-Gehalten in Grundwässern durchführen zu können, wurden die folgenden ^{39}Ar-Probennahmestellen sorgfältig anhand der bisher dargestellten Isotopenbestimmungen ausgewählt:

Blieskastel 1 (63):
Tiefliegendes Sandsteingrundwasser des offenen Buntsandsteinbereiches. Aus dem gemessenen ^{14}C-Gehalt (vgl.Tab.(14)) wird ein nicht nachweisbarer ^{39}Ar-Gehalt erwartet, falls unterirdisch produziertes ^{39}Ar (vgl.Kap.3) im Grundwasser nicht zu einem meßbaren ^{39}Ar-Gehalt führt.

Blickweiler 5 (77):
Grundwasser des muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiters. Aufgrund des gemessenen ^{14}C-Gehalts (vgl.Tab.(14)) wird ebenfalls ein nicht meßbarer ^{39}Ar-Gehalt erwartet. Die unterirdische Produktion von ^{39}Ar könnte durch mögliche Anreicherung von Uran an der Schichtgrenze von Oberem Buntsandstein zum Muschelkalk und in den verschiedenen Muschelkalkschichten zu einem nachweisbaren ^{39}Ar-Gehalt im Grundwasser führen.

Kirkel 2 (39,40):
Diese Bohrung erreicht eine Tiefe von 82 m und ist bis 17 m mit Vollrohr und Betonabdichtung versehen. Sie gilt als Beispiel für einen flachen Brunnen im offenen Buntsandsteinbereich. Eine unweit vom Brunnen am Schichtübergang "sm"-"so" vorhandene Urananomalie mit 0.011 % U_3O_8 (NIESEL, 1978) ergab weder im Wasser dieser Bohrung, noch im Wasser von Quellen und Bohrungen im Umkreis dieser Probennahmestelle erhöhte Urankonzentrationen. Der Nachweis von Uran im Wasser läßt wegen des reduzierenden Milieus des Grundwasserleiters jedoch nur eingeschränkt Rückschlüsse auf die Urankonzentration des Gesteins zu. Aus hydrologischer Sicht war ein Einfluß der Urananomalie auf den ^{39}Ar-Gehalt im Wasser wegen der Entfernung der Urananomalie zum Brunnen nicht anzunehmen, sodaß die maximale unterirdische Produktion nach Kap.(3) mit < 2 % $^{39}Ar_{mod.}$ abgeschätzt werden kann.

Aufgrund der ^{3}H- und ^{14}C-Gehalte war der Einfluß rezenten Wassers anzunehmen, sodaß zusammen mit ^{85}Kr- und ^{39}Ar-Gehalten die Mischung von Wässern im offenen Buntsandsteinbereich untersucht werden sollte.

Altheim 1 (110):

Die Bohrung setzt im Oberen Buntsandstein an, erschließt Sickerwässer des Muschelkalkes und fördert Anteile älterer Buntsandsteinwässer. Die Bohrung reicht bis auf eine Tiefe von 135 m. Sie ist bis 27 m mit einem Vollrohr und mit Beton gegen den unmittelbaren Einfluß von Oberflächenwasser abgedichtet. Die ^{3}H-Gehalte im Wasser dieser Bohrungen weisen jedoch auf die Zumischung von Wasser hin, dessen Verweilzeit nicht über 60 a liegt (vgl.Kap.5.4.1). Da der errechnete ^{14}C-Anfangsgehalt sich nicht von dem im Wasser dieser Bohrung gemessenen ^{14}C-Gehalt unterscheidet (vgl.Kap.9.2 (Anhang III)), kann auf ein Grundwasseralter geschlossen werden, das in dem Altersbereich liegt, der mit ^{39}Ar-Bestimmungen untersucht werden kann. Da das Einzugsgebiet dieser Bohrung in den Mittleren Buntsandstein fast vollständig von Muschelkalk überdeckt ist, ist ein System zu vermuten, in dem sich Sickerwässer des Muschelkalkes mit Wässern aus dem Mittleren Buntsandstein vermischen. Durch die Bestimmung der ^{39}Ar- und ^{85}Kr-Gehalte sollte im Zusammenhang mit den ^{3}H- und ^{14}C-Gehalten das mittlere Modellalter dieses Grundwassers und die Mischungsanteile der einzelnen Wasserkomponenten untersucht werden.

Altheim 2 (113):

Die Bohrung Altheim 2 liegt nur ca.300 m von der Bohrung Altheim 1 entfernt. Sie ist bis auf eine Tiefe von 180 m gebohrt und bis 75 m mit einem Vollrohr und einer Betonabdichtung versehen. Wegen der größeren Bohrtiefe und der tieferen Abdichtung wird im Wasser der Bohrung Altheim 2, im Vergleich zum Wasser aus der Bohrung Altheim 1, ein höheres Modellalter erwartet. Dies deutet sich auch im Vergleich zum Wasser der Bohrung Altheim 1 durch den niedereren ^{3}H-Gehalt bei etwa gleichem ^{14}C-Gehalt an. Da die Bohrung Altheim 2 denselben Grundwasserleiter erschließt wie die Bohrung 1, kann die isotopische Zusammensetzung beider Wässer unmittelbar verglichen werden. Im Vergleich zu dem Mischungssystem wie es in der Bohrung Altheim 1 erschlossen wurde, ist im Wasser der Bohrung 2 ein höherer Anteil von Wässern aus dem Mittleren Buntsandstein wahrscheinlich.

Eine schematische Darstellung der Lage der auf ihre ^{39}Ar-Gehalte untersuchten Brunnen ist in Abb.(32) gegeben.

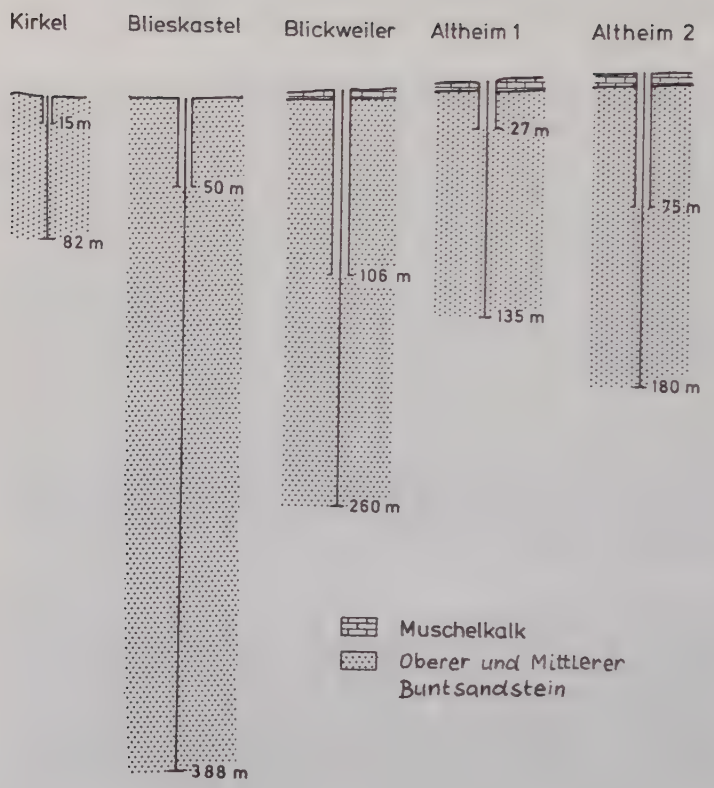


Abb. (32): Bohrtiefe und Abdichtung (Vollrohr und Betonabdichtung) der Brunnen, in deren Wasser die Gehalte von ^{85}Kr und ^{39}Ar zusätzlich zu den Isotopenbestimmungen von ^{14}C und ^{3}H durchgeführt wurden. Schematisch angegeben sind die Stockwerksmächtigkeiten des Mittleren und Oberen Buntsandsteines und des Muschelkalkes (nach BECKER, SEILER, HEIZMANN, 1980-1983).

5.7.2 Isotopengehalte und mittlere Verweilzeiten der ausgewählten Grundwässer

Die Isotopengehalte der auch auf ihren ^{39}Ar-Gehalt beprobten Grundwässer sind in Tab.(14) zusammengefaßt:

Brunnen	Nr.	Dat.	^{39}Ar ($\%_{mod.}$)	^{85}Kr (dpm/ml)	^{14}C ($\%_{mod.}$)	^{3}H (TU)
Kirkel 2	(40)	17.8.81	75.5+-4.8	1.4+-5%	91.0+-6.5	17.3+-1.4
Altheim 1	(110)	07.8.82	74.6+-3.0	7.1+-4%	61.9+-3.5	30.4+-2.2
Altheim 2	(113)	23.4.82	33.4+-2.0	0.3+-6%	48.8+-3.4	1.6+-0.5
Blieskastel 1	(63)	12.8.81	$\leq$2.9	0.1+-7%	30.5+-2.8	$\leq$0.3
Blickweiler 5	(77)	14.8.81	$\leq$3.3	0 +-60%	31.5+-1.7	0.4+-0.7

Tab. (14): Isotopengehalte der auf ^{39}Ar beprobten Brunnen des Saarlandes. Ergänzende Meßwerte sind in Kap. 9 (Anhang III) zusammengefaßt.

Ausgehend von den Inputfunktionen der Isotope (vgl. Kap.1.3.2 und Kap.4) können aus den Isotopengehalten der Tab.(14) modellabhängige Angaben über die mittlere Verweilzeit der jeweiligen Grundwässer gemacht werden.

Kirkel 2 (39, 40):

Tab.(15) faßt die entsprechend den Inputfunktionen der Isotope nach dem Piston-Flow-Modell (PFM) und nach dem Exponentialmodell (EM) errechneten mittleren Verweilzeiten (MVZ) von Wasser der Bohrung Kirkel 2 zusammen:

Isotop	MVZ (EM) (a)	MVZ (PFM) (a)
^{14}C	<2000	<2000
^{39}Ar	125+-35	110+-25
^{85}Kr	>60	25+-5
^{3}H	>60	> 25

Tab. (15): Modellabhängige, aus den jeweiligen Isotopengehalten folgende mittlere Verweilzeiten (MVZ) von Grundwasser der Bohrung Kirkel 2.

Die aus dem Exponentialmodell (Abb.(11)u.(12)) erhaltenen Verweilzeiten sind innerhalb der Datierungsbereiche der verschiedenen Isotope widerspruchsfrei. Aus der geringen zeitlichen Änderung der ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte für Grundwässer mit mittleren Verweilzeiten über ca. 60 a (Abb.(11)) kann nur abgeschätzt werden, daß die mittlere Verweilzeit über 60a liegt. Die nach den verschiedenen Modellen (Kap.5.6) errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte A_o unterscheiden sich nicht von dem im Wasser der Bohrung gemessenen ^{14}C-Gehalt (vgl.Kap.9.2 (Anhang III)).

Aus dem ^{14}C-Gehalt im Wasser dieser Bohrung kann daher auf eine mittlere Verweilzeit unter ca. 2000 a geschlossen werden. Damit ist eine quantitative Angabe der mittleren Verweilzeit des Grundwassers in dieser Bohrung allein durch den aus dem ^{39}Ar-Gehalt ermittelten Wert von 125+-35 a möglich.
Für das Piston-Flow-Modell ergeben sich aus den Isotopengehalten ebenfalls widerspruchsfreie mittlere Verweilzeiten.
Eine Verfeinerung der Aussagen über die mittleren Verweilzeiten ergibt sich, wenn man den Quotienten aus dem ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalt des Grundwassers (12 TU/dpm ^{85}Kr/ml Kr) betrachtet. Im Vergleich mit den modellabhängigen ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalten der Abb.(11) (vgl.Kap.4.2) ergibt sich nämlich daraus, daß ein Teil des Wassers dieser Bohrung eine mittlere Verweilzeit von ca. 13 a nach dem Piston-Flow-Modell bzw. von ca. 30 a nach dem Exponentialmodell aufweist.
Nimmt man an, daß das Wasser der Bohrung aus der Mischung von zwei Wasserkomponenten besteht, so läßt sich der Anteil der Mischungskomponenten aus den gemessenen Isotopengehalten abschätzen (vgl.Kap.4.2 und Gleichung 4.3). Beispielsweise lassen sich die gemessenen ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte durch die Zumischung von ca. 15% einer rezenten Wasserkomponente mit einer Verweilzeit von 13 bzw. 30a in eine Grundwasserkomponente mit höherer mittlerer Verweilzeit erklären. Die mittlere Verweilzeit der älteren Komponente ergibt sich dann aus dem ^{39}Ar-Gehalt zu ca. 140a.

Dieses relativ hohe Modellalter erscheint für Wasser der vergleichsweise flachen Bohrung in den Mittleren Buntsandstein recht hoch, wird aber durch das in dieser Bohrung schwach artesisch aufsteigende Wasser des Mittleren Buntsandsteines hydrologisch verständlich.

Altheim 1 (110):

In Tab.(16) sind die sich aus den Isotopengehalten der Tab.(14) ergebenden modellabhängigen mittleren Verweilzeiten (MVZ) für das Grundwasser der Bohrung Altheim 1 zusammengefaßt:

Isotop	MVZ (EM) (a)	MVZ (PFM) (a)
^{14}C	<2000	<2000
^{39}Ar	130+-25	115+-20
^{85}Kr	~40	⩾25
^{3}H	~40	⩾25

Tab.(16): Modellabhängige, aus den jeweiligen Isotopengehalten folgende mittlere Verweilzeiten (MVZ) von Grundwasser der Bohrung Altheim 1.

Wie bei der Bohrung Kirkel 2 besteht auch hier kein Widerspruch der aus den ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalten berechneten mittleren Verweilzeiten, wobei sich keine wesentlichen Unterschiede bei der Anwendung des Exponential- und Piston- Flow-Modells ergeben. Der errechnete ^{14}C-Anfangsgehalt entspricht im übrigen auch hier für alle ^{14}C-Korrekturmodelle dem gemessenen ^{14}C-Anfangsgehalt.
Aus dem Vergleich des aus dem ^{39}Ar-Gehalt folgenden Modellalters mit den Altersangaben, wie sie sich aus dem ^{85}Kr- und ^{3}H-Gehalt ergeben, ist jedoch zu folgern, daß das Grundwasser der Bohrung Altheim 1 aus einer Mischung von Wässern verschiedener Verweilzeit besteht.
Aus dem Verhältnis des gemessenen ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalts (4-5 TU/dpm ^{85}Kr/ml Kr) ergibt sich für die jüngere Komponente des Mischsystems eine mittlere Verweilzeit von ca. 5a nach dem Piston-Flow-Modell und von ca. 7a nach dem Exponentialmodell. Damit kann ausgeschlossen werden, daß sich Oberflächenwasser unmittelbar mit tiefliegendem Wasser aus dem Sandstein mischt (vgl.Abb.(32)).

Aus dem gemessenen ^{39}Ar-Gehalt läßt sich ein Zumischungsanteil von ca. 30% der jüngeren Komponente in das ältere Wasser des Mittleren Buntsandsteines abschätzen. Entsprechend dieser anteiligen Zumischung ergibt sich für die ältere Komponente ein ^{39}Ar-Gehalt von ca. 70% ^{39}Ar modern und damit eine mittlere Verweilzeit von ca. 140a nach dem Piston-Flow- und von ca. 170a nach dem Exponentialmodell.

Altheim 2 (112,113):

In Tab.(17) sind die aus den Isotopengehalten errechneten mittleren Verweilzeiten für das Grundwasser der Bohrung Altheim 2 zusammengefaßt.

Isotop	MVZ (EM) (a)	MVZ (PFM) (a)
^{14}C	<2000	<2000
^{39}Ar	770+-80	430+-30
^{85}Kr	> 60	> 25
^{3}H	> 60	> 25

Tab. (17): Aus den Isotopengehalten folgende mittlere Verweilzeiten von Grundwasser der Bohrung Altheim 2. Mit der tieferen Bohrung und der tiefreichenderen Abdichtung dieses Brunnens sind die im Vergleich zu Wasser der Bohrung Altheim 1 höheren mittleren Verweilzeiten zu erklären.

Wie schon im Wasser der Bohrung Kirkel 2 und der Bohrung Altheim 1 ist für Wasser der Bohrung Altheim 2 nur eine Abschätzung des ^{14}C-Modellalters möglich.
Die Gehalte von ^{85}Kr und ^{3}H deuten nach Kap.(4) und Abb.(11) auf Verweilzeiten über ca. 25 a hin und stehen ebenfalls nicht im Widerspruch zum ^{39}Ar-Modellalter, das sich zu 430+-30a aus dem Piston-Flow-Modell und zu 770+-80a aus dem Exponentialmodell ergibt. Das Verhältnis der $^{3}H/^{85}Kr$-Gehalte bestärkt den im Wasser der Bohrung Altheim 1 erhaltenen Hinweis auf die Zumischung einer jungen Komponente. Wegen der größeren Bohrtiefe und der tiefreichenderen Abdichtung der Bohrung Altheim 2 ist es verständlich, daß der Anteil dieser jüngeren Komponente nur noch ca. 5% des Anteiles ausmacht, der dem älteren Buntsandsteinwasser in der Bohrung Altheim 1 zugemischt wird.

Für die ältere Wasserkomponente in der Bohrung Altheim 2 kann aus dem gemessenen ^{39}Ar-Gehalt eine ^{39}Ar-Aktivität ermittelt werden, die bei ca. 30% modern liegt. Der errechnete ^{39}Ar-Gehalt der älteren Wasserkomponente in der Bohrung Altheim 2 weist auf eine mittlere Verweilzeit der älteren Komponente hin, die sich nach dem Exponentialmodell zu ca. 900 a und nach dem Piston-Flow-Modell zu 460 a abschätzen läßt.

Die am Wasser aus den Bohrungen Kirkel 2, Altheim 1 und 2 gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Innerhalb der Grenzen der ^{14}C-Datierung von Grundwässern zeigen die übereinstimmenden gemessenen ^{14}C-Gehalte und die errechneten ^{14}C-Alter, daß in den Bohrungen Kirkel 2, Altheim 1 und Altheim 2 junge Grundwässer gefördert werden. Die gemessenen ^{14}C-Gehalte der Wässer aus den Bohrungen Kirkel 2, Altheim 1 und 2 liegen innerhalb des Fehlers der Bestimmung der ^{14}C-Anfangsgehalte, der im muschelkalküberdeckten Bereich des Sandsteingrundwasserleiters bis +-11% ^{14}C modern erreichen kann.
Innerhalb der Datierungsbereiche sind die Angaben der mittleren Verweilzeiten aus den verschiedenen Isotopengehalten widerspruchsfrei.
Nach der auch hydrogeologisch sinnvollen Annahme von Mischwässern verschiedener mittlerer Verweilzeit lassen sich die gemessenen Isotopengehalte interpretieren. Im Vergleich von ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalten ist eine Diskrepanz der ^{39}Ar- und ^{14}C-Grundwasseralter nicht festgestellt worden.
Die mit den ^{14}C-Modellaltern vereinbaren ^{39}Ar-Modellalter zeigen außerdem, daß die in Abhängigkeit von der Karbonatchemie errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte auf sinnvollen Annahmen über die ^{14}C-Gehalte von Bodengas und Gestein beruhen (vgl. Kap. 5.6).

Blickweiler 5 und Blieskastel 1 (77,63):
Im Falle dieser beiden Bohrungen werden tiefliegende Grundwässer des offenen und des muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiters erschlossen.

Die Wässer aus beiden Bohrungen zeigen sehr niedere ^{3}H-, ^{85}Kr- und ^{39}Ar-Gehalte. In Übereinstimmung mit der großen Bohrtiefe und der tiefen Verrohrung der Brunnen wird dadurch gezeigt, daß ein Anteil von Oberflächenwasser im Grundwasser dieser Bohrungen nicht nachweisbar ist. Durch den niederen ^{39}Ar-Gehalt wird zusätzlich bewiesen, daß die Menge des unterirdisch produzierten ^{39}Ar in Übereinstimmung mit der in Kap.(3) gerechneten Abschätzung vernachlässigt werden kann. Die korrigierten ^{14}C-Grundwasseralter ergeben für Blickweiler eine mittlere Verweilzeit von 2000a nach dem Piston-Flow-Modell und von 4000a nach dem Exponentialmodell. Für das Wasser der Bohrung Blieskastel 1 ergeben sich mittlere Verweilzeiten von 5000a (PFM) bis 12000a (EM). Da jedoch die $^{2}H/^{18}O$- Gehalte im Wasser der Bohrung Blieskastel 1 im Bereich der übrigen Bliestalgrundwässer liegen, sind mittlere Verweilzeiten des Grundwassers über ca. 10000a in dieser Bohrung unwahrscheinlich (vgl.Kap.5.4.2).

5.7.3 Mittlere Verweilzeiten anderer auf ihre ^{14}C- und ^{3}H-Gehalte untersuchter Grundwässer

Ausgehend von den sich aus der Errechnung nach den ^{14}C-Korrekturmodellen ergebenden ^{14}C-Anfangsgehalten des offenen und muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiters (vgl.Kap.9.2 (Anhang III)) wird hier auf die mittleren Verweilzeiten der Wässer des Untersuchungsgebietes eingegangen, an denen keine ^{39}Ar- und ^{85}Kr-Gehalte bestimmt werden konnten.
Dabei kommt den ^{39}Ar-Isotopengehalten der Wässer aus den Bohrungen in Kirkel und Altheim zentrale Bedeutung zu, weil durch sie eine von der Karbonatchemie unabhängige Überprüfung der errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte möglich ist. Dabei gilt der ^{39}Ar-Gehalt im Wasser der Bohrung Kirkel als Beispiel für Wässer aus Brunnen im Einzugsgebiet des offenen Sandsteingrundwasserleiters, der ^{39}Ar-Gehalt im Wasser der Bohrung Altheim 1 als Beispiel für Wasser einer Bohrung im muschelkalküberdeckten Sandsteingrundwasserleiter.

Tab.(18) gibt die anhand von ^{3}H-Gehalten, zum Teil aus zeitlich auseinanderliegenden Mehrfachbestimmungen errechneten mittleren Verweilzeiten von Grundwässern des Untersuchungsgebietes an (vgl. Abb.(9) und Abb.(11)). Wenn im Lauf der Zeit Schwankungen in den gemessenen Isotopengehalten auftraten, ist dies als Hinweis auf wechselnde Zusammensetzungen bzw. auf die Zumischung von Wässern mit "Z" gekennzeichnet.

Brunnen	MVZ(PFM) (a)	MVZ(EM) (a)	MVZ(^{14}C(EM)) (a)	MVZ/Zumischg.
Au 1 (2,3)	<10	<10	r	- Z
R 3 (7,9)	<10	<10	r	- Z
R 4 (14,15)	- wie Kirkel 2 -			
Br 11Eschw.(41)	<5	<5	r	
Limbach (42)	<5	<5	r	
Br1Homb.(43,44)	>25	>60	1000 - 2000	~60 Z
Einöd 19(45)	<5	<5	r	~5 Z
Niederw.8(50)	>25	5 oder 60	r	~60
" 5(51)	>25	5 " 60	r	~60
" 3(52)	>25	5 " 60	r	-
Mar.Qu.(66,67)	<5	5 " 60	r	-
TB Obert(90-92)	>25	>60		>25
Qu.TBObert(93)	<5 >15	5 oder 30	r	~15 Z
TB Heckend(94,95)	<5 >25	5 " 60	r	
Ganglbr.Qu.(96)	<5 >20	<15	r	~15 Z
TB Erfw.(97,125)	<10 >25	~10	r	~10
Qu.Rubenh(98,99)	<10 >25	~10	r	~10 Z

Tab.(18): Qualitative Einteilung der mittleren Verweilzeiten einiger Grundwässer des Untersuchungsgebietes. Die mögliche Zumischung von Wässern geringer Verweilzeit ist durch Z und r (rezent) gekennzeichnet. In jedem Fall sind die errechneten mittleren Verweilzeiten der untersuchten Grundwässer unter ca. 3000a.

Wie aus Tab.(18) hervorgeht, sind die Wässer des offenen Buntsandsteins aus den Bohrungen Au 1 (2,3), R3 (7,9), R4 (14,15), Br.11 Eschweilerhof (41) und Limbach (42) zumeist Wässer mit geringen mittleren Verweilzeiten. Im Falle von Au 1 (2,3) und R3 (7,9) sind schwankende Isotopengehalte ein zusätzlicher Hinweis auf den raschen Eintrag von Niederschlagswässern.

Während der Isotopengehalt der Grundwässer in Limbach (42) und Eschweilerhof (41) den raschen Eintrag von Wässern in den Mittleren Buntsandstein widerspiegelt, ist im Wasser der Bohrung 1 Homburg (43,44) ein Anteil alter Buntsandsteinwässer zu vermuten, der im benachbarten Brunnen Einöd 19 (45) nicht erschlossen wird. Die Mariannenquelle (66,67) zeigt mit konstanten Isotopengehalten keinen unmittelbaren Einfluß von Niederschlagsereignissen.

Im Bereich der Muschelkalküberdeckung zeigen Brunnen und Quellen oft Wässer mit schwankenden Isotopengehalten, welche auf geringe mittlere Verweilzeiten weisen. So erreicht der ^{3}H-Gehalt im Wasser des Brunnens Erfweiler (97,125) Werte um 80 und 105TU, die nach Abb.(11) zusammen mit dem hohen ^{14}C-Gehalt (105 und 113% $^{14}C_{mod.}$) auf Wässer mit mittleren Verweilzeiten um 10 a bzw. auf einen hohen Anteil solcher Wässer hinweisen. In der Quelle am Gangelbrunnen (96) und in der Quelle Rubenheim (98,99) ist zu vermuten, daß der hohe ^{3}H- und ^{14}C-Gehalt der Wässer durch den unmittelbaren Einfluß einzelner aktueller Niederschlagsereignisse bewirkt wurde. Dies kann der Fall sein, wenn im Einzugsgebiet keine Durchmischung und Speicherung der Wässer eintritt und wenn das Einzugsgebiet zudem flach und von wasserwegsamen Klüften durchzogen ist.

Nach den in Tab.(18) aufgelisteten jungen Grundwässern, bei denen die ^{14}C-Gehalte im Bereich der ^{14}C-Anfangsgehalte des offenen und überdeckten Grundwasserleiters liegen, wird nun auf die Brunnen eingegangen, die tiefliegende und alte Wässer des Buntsandsteingrundwasserleiters erschließen. Sie sind in Tab.(19) zusammengefaßt.

Brunnen	MVZ(PFM;^{14}C) max. (a)	MVZ(PFM;^{14}C) min. (a)	MVZ(EM;^{14}C) max. (a)	MVZ(EM;^{14}C) min (a)	Messw. (%^{14}C)	Anfangsgehalt (%^{14}C)
Einöd 2 (47)	6000	3700	8600	4700	42	72/74/78
Bierb.3(49)	5800	3000	8300	3700	37	59/64/72
Lautzk.4(53)	3300	1700	4000	1900	51	67/67/72
Lautzk.2(55)	6400	4000	9600	5200	51	91/99/101
Lautzk.3(57)	7700	5300	12600	7500	33	69/72/76
Blickw.3(69)	5200	2800	7300	3400	31	56/47/52
Bliesk.1(63)	7300	5800	12000	8400	30	64/65/70
Blickw.5(77)	3600	2100	4200	2400	39	57/52/56
Wolfersh.3(86)	9400	7600	18000	12500	20	56/54/58
Br.Rubenh.(100)	7700	6400	13000	9600	24	54/54/57
Herbitzh.(103)	31000	24000	-	50000	2	51/--/--
TB.Reinh.(116)	8000	6000	14000	8700	23	55/49/52
TB.Bliesm.(119)	18000	15000	-	-	6	52/42/45

Tab. (19): Angabe der minimalen und maximalen mittleren Verweilzeiten der Grundwässer in den Tiefbohrungen des Bliestales in Abhängigkeit vom angewandten Strömungsmodell. Zusätzlich sind der erhaltene Meßwert des ^{14}C-Gehalts und die nach dem Chemiemischungs-, Isotopenaustausch- und Isotopenmischungsmodell korrigierten ^{14}C-Anfangsgehalte aufgeführt (in dieser Reihenfolge).

Die in Tab.(19) angegebenen, aus dem Exponentialmodell errechneten mittleren Verweilzeiten entsprechen den maximalen, die nach dem Piston-Flow-Modell errechneten den minimalen mittleren Verweilzeiten. Diejenigen maximalen und minimalen Werte für ein Modell sind als Grenzwerte dieses Modells aufzufassen, wie sie durch den Fehler der Bestimmung des ^{14}C-Gehalts und die Unsicherheit bei der Errechnung des Anfangsgehalts nach verschiedenen ^{14}C-Korrekturmodellen gegeben sind. Die ^{14}C-Anfangsgehalte sind nach dem Chemiemischungs-, Isotopenaustausch- und Isotopenmischungsmodell (vgl.Kap.5.6) errechnet und werden in Tab.(19) in dieser Reihenfolge angegeben.

Die Wässer aus den bis 400 m tiefen Bohrungen in Einöd (47), Bierbach (49), Lautzkirchen (53,55,57) und Blieskastel (63) stellen die Tiefenwässer des offenen Sandsteines dar. Die mittleren Verweilzeiten dieser Grundwässer liegen im allgemeinen im Altersbereich von 3000a bis 10000a und hängen im einzelnen vom Ausbau der Brunnen, von der Bohrtiefe und von der Klüftigkeit des Grundwasserleiters im Einzugsbereich des Brunnens ab.

Das Grundwasser der Bohrung 5 in Blickweiler (77) gehört nach der Ca-Ionenkonzentration und dem ^{13}C-Gehalt des Wassers zu den Grundwässern, die vom Muschelkalk überdeckt sind und große Anteile tiefer Buntsandsteinwässer erschließen. Als Beispiele dazu gelten Grundwässer aus den Bohrungen (69,86,103,116,119). Im Gegensatz dazu wird im Brunnen Blickweiler 5 (77) Wasser mit der relativ geringsten MVZ gefördert. Dies kann am Vorhandensein tiefreichender wasserwegsamer Klüfte liegen. Diese Annahme wird durch die für das Wasser der benachbarten Bohrung Blickweiler 3 (69) erhaltene höhere mittlere Verweilzeit gestützt.
Höhere mittlere Verweilzeiten zeigen auch die Wässer aus den Bohrungen in Reinheim (116) und Rubenheim (100), die bei vergleichsweise geringer Tiefe Wässer aus dem überdeckten Buntsandstein erschließen. Ihre Ca-Ionenkonzentration ist wie im Wasser des Brunnens Reinheim durch die Zumischung weicher Buntsandsteinwässer erniedrigt.

In Kap.5.4.2 (vgl.Abb.(24)) wurde aufgrund der geringen ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte gefolgert, daß das Wasser aus den Bohrungen in Wolfersheim (86), Bliesmengen (119) und Herbitzheim (103) sehr alt ($\geqslant$10000a) ist bzw. in diesen Bohrungen hohe Anteile sehr alten Wassers (Paläowassers) gefördert werden. Dies wird durch die gemessenen ^{14}C-Gehalte in diesen Wässern bestätigt und ist auch auf die große Bohrtiefe von 472 m und 526 m der Bohrungen Wolfersheim und Herbitzheim und auf die damit verbundene Erschließung tieferliegender Grundwässer des Mittleren Buntsandsteines zurückzuführen. So erschließt der Brunnen in Bliesmengen (119) Wässer des Mittleren Buntsandsteines, die durch eine ca. 70 m mächtige Muschelkalklage überdeckt sind.

5.8. Abschätzung der Zumischung von artesischem Tiefenwasser zu Wässern geringer Verweilzeit in einigen Tiefbohrungen des Bliestales

Wolfersheim 3 (86), Blickweiler 5 (77) und Herbitzheim (103,104):

Geht man von den Grundwässern aus den Bohrungen in Blickweiler 5 (77), aus der Wasser mit relativ geringer mittlerer Verweilzeit gefördert wird (vgl.Kap.5.7.3), und Herbitzheim (103,104) aus und betrachtet das Wasser der Bohrung Wolfersheim 3 (86) als Mischung aus diesen zwei Komponenten, so ergeben sich im Wasser der Bohrung Wolfersheim 3 (86) aus den entsprechenden ^{2}H-Gehalten von -56.5 o/oo für (77), -68.3 o/oo für (103) und -64.4 o/oo für (86), Mischungsanteile von

ca. 30 % Wasser der Komponente Blickweiler 5 (77)
und ca. 70 % Wasser der Komponente Herbitzheim (103).

Bliesmengen (119):

Das Grundwasser dieser Bohrung mit Isotopengehalten von:

6.4+-0.8 %	$^{14}C_{mod.}$
-8.93 o/oo	$\delta^{13}C$
-64.2 o/oo	$\delta^{2}H$
-9.5 o/oo	$\delta^{18}O$

entspricht Wasser hoher mittlerer Verweilzeit (Paläowasser), wie es auch in der Bohrung Herbitzheim (103) erschlossen wurde. Der gemessene ^{3}H-Gehalt deutet jedoch mit

1.3 +- 0.7 TU

(1 +- 0.6 TU und 1.4+-0.5 TU in Nachmessungen)

auf die Zumischung eines geringen Anteiles von jüngerem Wasser hin.

Nimmt man auch hier eine Mischung aus zwei Grundwasserkomponenten an, die einerseits einem Sickerwasser aus der Muschelkalküberdeckung mit

50% $^{14}C_{mod.}$; 5-20 TU ^{3}H und -55 (o/oo) $\delta^{2}H$

und andrerseits einem Paläowasser wie in Herbitzheim mit

2% $^{14}C_{mod.}$; 0 TU ^{3}H und -68.3 (o/oo) $\delta^{2}H$

entsprechen, so ergibt sich aus dem ^{14}C-Gehalt ein Mischungsverhältnis von ca. 10% Wasser aus der Muschelkalküberdeckung und ca. 90% Tiefenwasser hoher mittlerer Verweilzeit (Paläowasser).

5.9 Zusammenfassende Betrachtung der Grundwasserverhältnisse im Untersuchungsgebiet

Abb.(33) stellt schematisch die Grundwassersituation aus isotopenhydrologischer Sicht dar. In ihr sind die Bohrungen auf eine Linie projiziert, die dem Bliestal vom offenen, nicht muschelkalküberdeckten Bereich des Sandsteingrundwasserleiters bei Kirkel (39,40) und Homburg (43) bis zum Bereich der Überdeckung in Reinheim (116) und Bliesmengen (119) (vgl.Abb.14) folgt.

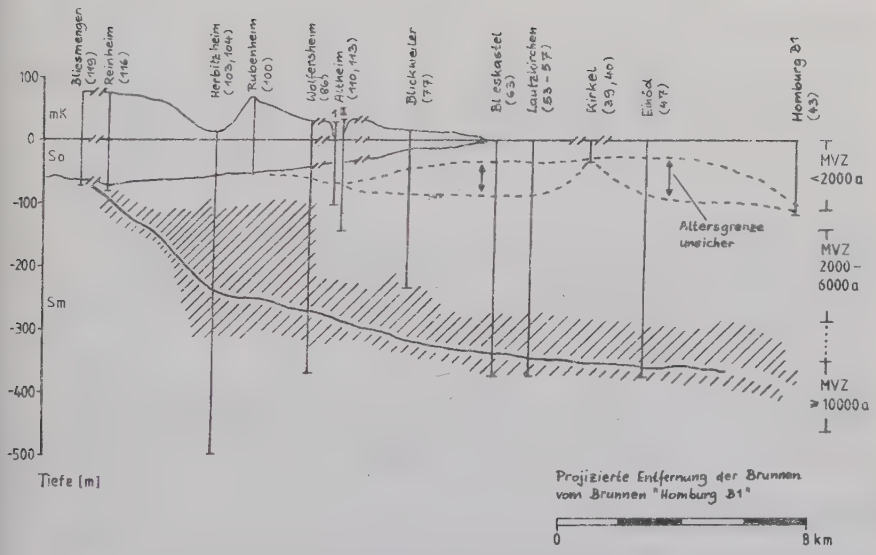


Abb. (33): Schematisierte Lage der durch die Tiefbohrungen des Bliestales und durch die tieferen Bohrungen auf den Talrändern erschlossenen Grundwässer. Eingezeichnet ist die Bohrtiefe der beprobten Brunnen, der schematische Schichtenverlauf des Grundwasserleiters und der Verlauf der Muschelkalküberdeckung. Die gestrichelte Linie folgt dem ungefähren Verlauf der Grenze der Grundwasseralter. (Durch die Unterbrechung der Schichtengrenze des Mittleren Buntsandsteines ist angedeutet, daß der Brunnen relativ zur Linie Homburg-Reinheim seitlich versetzt liegt.)

In Abb.(33) zeigen die ^{14}C-Gehalte der Wässer aus den Brunnen des offenen Buntsandsteines in Homburg (43) und Kirkel (39,40) (vgl. Kap.9.2 (Anhang III)) minimale mittlere Verweilzeiten (nach PFM) unter 2000a. Für Wasser aus der Bohrung Kirkel (39,40) konnte aus dem ^{39}Ar-Gehalt die Mischung von zwei Komponenten ermittelt werden, wie sie ähnlich auch im Wasser aus der Bohrung 1 in Homburg (43) zu vermuten ist. Die Linien (---) in Abb.(33) deuten schematisch die Grenze von Wässern mit mittleren Verweilzeiten unter 2000a zu solchen mit mittleren Verweilzeiten von 2000-6000a an.

Bliesmengen (119):
Diese Bohrung ist gegen den Muschelkalk abgedichtet und erschließt die Wässer des Oberen und Mittleren Buntsandsteines. Im geförderten Wasser ist eine Mischung von sehr altem Wasser mit Wasser geringerer Verweilzeit nachgewiesen. Die mittlere Verweilzeit der alten Komponente (PMF) liegt über 15000 a, während die junge Komponente Wässern mit geringen Verweilzeiten entspricht.

Reinheim (116):
Wie in Bliesmengen wurde der Muschelkalk und der Obere Buntsandstein durchbohrt und der obere Teil des Mittleren Buntsandsteines erschlossen. Es werden Wässer mit minimalen mittleren Verweilzeiten von 6000-8000a erschlossen. Ein Anteil von Paläowasser ist nicht nachweisbar.

Rubenheim (100):
Erschlossen ist der Obere Buntsandstein und der obere Teil des Mittleren Buntsandsteines. Bei mittleren Verweilzeiten von 6000-8000a ist der Anteil von Paläowasser nicht meßbar. Der Einfluß rezenter Wässer ist nicht nachweisbar.

Wolfersheim (86):
Ein hoher Anteil von Paläowasser und Anteile von Wässern mit mittleren Verweilzeiten wie in Blickweiler 5 (77) (3000-5000 a), ist wahrscheinlich. Die Zumischung rezenter Wässer ist nicht nachweisbar.

Altheim 1 und 2 (110,113:
Diese Bohrungen liegen zur Projektionslinie seitlich versetzt im Gebiet der Muschelkalküberdeckung. In ihnen werden Mischungen von Wässern verschiedener Verweilzeit erschlossen. Der Einfluß von Paläowässern ist nicht meßbar.
(Die "Einbuchtung" im angegebenen Bereich des Tiefenwassers deutet die seitliche Versetzung dieser Brunnen an.)

Blickweiler 5 (77):
Nach dem Einsturz der Bohrung unter 250m und gleichzeitigem Rückgang der Ergiebigkeit des Brunnens kann angenommen werden, daß im Vergleich zu den anderen Tiefbohrungen des Bliestales ein höherer Anteil von oberflächennahem Grundwasser geringerer

mittlerer Verweilzeit gefördert wird. Dies zeichnet sich auch in den aus den ^{14}C-Gehalten abgeleitenten mittleren Verweilzeiten von 3000-5000a ab. Der Anteil von Tiefenwasser, wie auch von rezentem Wasser ist nicht meßbar.

Blieskastel (63), Lautzkirchen (53-57), Einöd 2 (47):
Diese Bohrungen wurden im offenen Bereich des Mittleren Buntsandsteines niedergebracht. Die Schichten des Oberen Buntsandsteines sind nur gering mächtig oder fehlen. Der Anteil rezenter Wässer wie auch der von Tiefenwässern ist nicht messbar.

Homburg 1 (43):
Dieser 250m tiefe Brunnen im offenen Bereich des Sandsteines fördert Wasser eines Isotopengehalts, der mittleren Verweilzeiten über 50a und unter 2300a entspricht. Der Anteil von Tiefenwasser ist nicht messbar.

In Abb.(33) ist die Tiefe sehr alter Buntsandsteinwässer (MVZ $\geq$10000a), entsprechend ihrem Nachweis durch den ^{2}H- und ^{14}C-Gehalt, schraffiert angedeutet. Während diese Tiefenwässer im muschelkalküberdeckten Bereich des Untersuchungsgebietes schon in der Bohrung Bliesmengen (119) erschlossen wurden, ist ihr Anteil auch in den tiefen Bohrungen des offenen Buntsandsteinbereiches in Einöd und Bierbach nicht mehr messbar. In gleichem Sinn nimmt der Eintrag junger Wässer mit erhöhtem ^{3}H-Gehalt bei abnehmender Mächtigkeit der Überdeckung des Grundwasserleiters im allgemeinen zu. Dies liegt im wesentlichen an der zusätzlichen Rückhaltung rezenter Wässer in der Muschelkalküberdeckung, wobei sich die Wasserwegsamkeit des Muschelkalkes z.B. in Bliesmengen und Altheim durch meßbare ^{3}H-Gehalte im Mischwasser bemerkbar macht.
Die mit (---) eingezeichnete Grenze von Wässern einer mittleren Verweilzeit unter 2000 zu einer von 2000-6000a ist für Grundwasser aus den Bohrungen in Blickweiler und Einöd vermutet, was in Abb.(33) durch eine zweite Linie angedeutet ist. Die Linie orientiert sich an den Isotopengehalten der Wässer aus den Bohrungen in Kirkel (39,40) und in Homburg (43).

Unabhängig und getrennt von der vorliegenden Untersuchung wurde von BLAVOUX & OLIVE (1981) eine ^{14}C-Altersbestimmung an Sandsteingrundwässern des angrenzenden Gebietes der Lorraine durchgeführt.
Die beiden Untersuchungsgebiete ergänzen sich zu einer räumlich ausgedehnten Darstellung, wobei in der vorliegenden Arbeit genauere Bestimmungen des ^{14}C-Anfangsgehalts und der Mischungsverhältnisse rezenter und alter Wässer im Muschelkalk und Sandstein vorliegen.
BLAVOUX & OLIVE (1981) trafen in ihrem Untersuchungsgebiet auf einen höheren Anteil von Wässern mit mittleren Verweilzeiten (PFM,EM) über 10000 a. Die vorliegenden ^{2}H-, ^{18}O-, ^{13}C- und ^{14}C-Gehalte in sehr alten Wässern des Mittleren Buntsandsteines stimmen mit den von BLAVOUX & OLIVE (1981) gemessenen Isotopengehalten überein.
Der von BLAVOUX & OLIVE (1981) errechnete ^{14}C-Anfangsgehalt des Sandsteingrundwassers um 100% $^{14}C_{mod.}$ wird durch die Ergebnisse nach dem Isotopenmischungsmodell bestätigt. Nach dem Chemiemischungs- und Isotopenaustauschmodell ergeben sich geringfügig niederere Anfangsgehalte von 93% und 96% $^{14}C_{mod.}$, die jedoch innerhalb des Streubereiches der Bestimmung des ^{14}C-Anfangsgehalts um 100+-5% $^{14}C_{mod.}$ liegen.
Die von BLAVOUX & OLIVE (1981) angegebenen modellabhängigen mittleren Verweilzeiten der Wässer liegen in dem Altersbereich, wie er in dieser Arbeit für Grundwässer aus den tiefreichenden Bohrungen des Bliestales erhalten wurde.

6. Zusammenfassung

Bisherige Vergleiche der aus den ^{14}C- und ^{39}Ar-Gehalten im Grundwasser erhaltenen modellabhängigen Altersangaben zeigten Diskrepanzen, die die Eignung von ^{39}Ar-Bestimmungen für hydrologische Untersuchungen in Frage stellten. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Eignung von ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen zur Datierung von Grundwasser näher untersucht. Die erhaltenen ^{39}Ar-Grundwasseralter werden dabei auch mit den Altersangaben verglichen, die sich aus den ^{14}C-, ^{85}Kr- und ^{3}H-Gehalten in den untersuchten Grundwässern ergeben.

Im ausgewählten Untersuchungsgebiet, einem Sandsteingrundwasserleiter des südlichen Saarlandes wurde zunächst der maximale, unterirdisch durch $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ produzierte ^{39}Ar-Gehalt zu ≤ 2 % ^{39}Ar mod. abgeschätzt. Da dieser ^{39}Ar-Gehalt im Rahmen der Nachweisgrenze vernachlässigbar ist, war nicht anzunehmen, daß der Vergleich von ^{39}Ar- und ^{14}C-Grundwasseraltern in diesem Untersuchungsgebiet durch eine unterirdische Produktion von ^{39}Ar verfälscht wird.

Der für den Vergleich von ^{39}Ar- und ^{14}C-Grundwasseraltern wesentliche ^{14}C-Anfangsgehalt unterliegt im Untersuchungsgebiet einer chemischen und isotopischen Entwicklung, die durch die Lösung von Karbonaten aus den Komponenten des Grundwasserleiters -Buntsandstein und Muschelkalk- gegeben ist. Die Lösung von Gesteinskarbonaten findet in diesem Grundwasserleiter in der gesättigten Zone statt.

Im einzelnen ergibt die Aufhärtung der Grundwässer von ca. 0.7mmol C/l Wasser auf 9mmol C/l Wasser durch die überwiegende Lösung von Gesteinskarbonaten aus dem Muschelkalk eine Entwicklung der in den Grundwässern gemessenen ^{13}C-Gehalte von $\delta\,^{13}C$=-24 o/oo bis -12 o/oo. Diese im Grundwasser gemessenen $\delta^{13}C$-Werte sind mit $\delta^{13}C$-Gesteinswerten von -6 o/oo bei einem Karbonatgehalt von < 20 mgC/kg Gestein des Buntsandsteines und mit 0 bis +1 o/oo $\delta^{13}C$ und einem Karbonatgehalt von 40000 mgC/kg Gestein des Muschelkalkes korreliert.

Durch die Aufhärtung und durch den mit der Aufhärtung steigenden ^{13}C-Gehalt der Grundwässer ergibt sich eine Vergleichsmöglichkeit des nach verschiedenen ^{14}C-Korrekturmodellen errechneten ^{14}C-Anfangsgehalts. Es zeigte sich, daß die nach dem Chemiemischungsmodell, nach dem Isotopenmischungsmodell und die nach dem Isotopenaustauschmodell errechneten ^{14}C-Anfangsgehalte innerhalb der Fehler der Methoden übereinstimmen. Für die ^{14}C-Anfangsgehalte der Wässer aus dem offenen Sandsteingrundwasserleiter wurden ^{14}C-Anfangsgehalte nahe 100 % ^{14}C mod. errechnet, während für den mit Muschelkalklagen überdeckten Sandsteingrundwasserleiter ^{14}C-Anfangsgehalte um 55 % ^{14}C modern erhalten wurden. Zusammen mit den in den Grundwässern gemessenen ^{14}C-Gehalten von 2-100 % ^{14}C modern ließen sich, modellabhängig, Wasseralter von einigen Jahren bis über 10000 a ermitteln. Von fünf ausgewählten, im Physikalischen Institut der Universität Bern von Herrn Dr. Loosli an Grundwasserproben gemessenen ^{39}Ar- Gehalten zeigten zwei, nämlich die von Grundwässern aus den Brunnen in Blickweiler und Blieskastel, ^{39}Ar-Gehalte unter 4 % ^{39}Ar modern und bestätigten damit, daß die unterirdische Produktion von ^{39}Ar im Untersuchungsgebiet entsprechend der vorangegangenen Abschätzung vernachlässigt werden kann.
Die ^{39}Ar-Gehalte der übrigen drei Grundwässer aus Brunnen in Kirkel, Altheim 1 und Altheim 2 zeigten mit 75.5, 74.6 und 33.4 % ^{39}Ar modern modellabhängige Grundwasseralter zwischen 115 und 770 a an. Vereinbar mit dem ^{39}Ar-Grundwasseralter konnten aus den ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalten Wasseralter über ca. 60 a und aus dem ^{14}C-Gehalt solche unter 2000 a bestimmt werden. Innerhalb der auf diese Weise eingeschränkt gegebenen Vergleichsmöglichkeit von ^{39}Ar- und ^{14}C-Grundwasseraltern waren die ermittelten Grundwasseralter widerspruchsfrei.

Im Zusammenhang mit den im Grundwasser gemessenen ^{85}Kr- und ^{3}H-Gehalten konnte durch den ^{39}Ar-Gehalt in den untersuchten Grundwässern eine Abschätzung der Mischung von Wasserkomponenten und auch eine Angabe der mittleren Verweilzeiten einzelner Wasserkomponenten getroffen werden. So konnte im Grundwasser der Bohrung Kirkel aus dem ^{39}Ar-, ^{85}Kr- und ^{3}H-Gehalt eine ca. 15%-ige Zumischung von Wasser mit einer Verweilzeit von ca. 30 a (nach dem Exponentialmodell) zu älterem Wasser abgeschätzt werden, wobei die ältere Wasserkomponente eine mittlere Verweilzeit von ca. 140 a besitzt. Im Grundwasser der Bohrung Altheim 1 ergibt sich entsprechend eine ca. 30%-ige Zumischung eines z.B. 5-7 a alten Wassers, während im Wasser der Bohrung Altheim 2 nur noch ca. 5% des in der Bohrung Altheim 1 errechneten Anteiles von jungem Wasser gefördert werden.

Die unterirdische Produktion von ^{39}Ar begrenzt die hydrologische Anwendung dieses Isotops. Um Vergleichs- und eventuell Korrekturmöglichkeiten zu untersuchen, sollte abgeschätzt werden, ob die unterirdische Produktion von ^{39}Ar mit der unterirdischen Produktion anderer Isotope korrelierbar sein kann. Hierzu wird die mögliche, durch α- und n-Einwirkung im Gestein induzierte zeitliche Änderung des Isotopengehalts der stabilen Isotope von z.B. Ne neben dem Gleichgewichtsgehalt von ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl abgeschätzt.
Die Angabe der zeitlichen Änderung von Isotopengehalten und Isotopenverhältnissen ist ohne die Bestimmung genauer geochemischer Parameter nur beispielhaft möglich.
Mit der gegenüber der ^{39}Ar-Produktion bis zu ca. 10fach höheren, von der Ca-Konzentration im Gestein abhängigen unterirdischen Produktion von ^{37}Ar ergibt sich eine begrenzte Korrelationsmöglichkeit von unterirdisch produziertem ^{39}Ar mit ^{37}Ar.
Mit der Korrelation von unterirdisch produziertem ^{36}Cl und ^{39}Ar wird angedeutet, daß die Bestimmung von ^{39}Ar auch Aufschluß darüber geben kann, wie hoch der im Cl des Porenwassers vorhandene, unterirdisch produzierte ^{36}Cl-Gehalt sein kann.

In Granit durchschnittlicher U-, Th-, K- und Cl-Konzentration, mit einer durchschnittlichen Porosität von 1% und bei vollständiger Diffusion (und Lösung) der unterirdisch produzierten Isotope ^{39}Ar und ^{36}Cl in das Porenwasser können Isotopengehalte bis zu 10^5 % ^{39}Ar mod. und 16 % ^{36}Cl modern im Porenwasser erreicht werden.

7. ANHANG I

7.1 Einleitung

Isotopenverhältnisse in dem im Gestein und in Mineralien absorbierten Gas, wie auch von gesteins- und mineralbildenden Elementen weichen oft von der atmosphärischen Isotopenzusammensetzung ab und können dann Aufschluß über das "Alter", die Umgebung und die Entstehungsart des Gesteins geben (vgl.STANLEY & BENTLEY,1982).

7.2 Isotopenverhältnisänderung von stabilen Isotopen durch deren unterirdische Produktion

Für die unterirdische, durch α- und n-Einwirkung auf Gestein induzierte Produktion z.B. der Isotope ^{4}He, ^{7}Li, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{36}Ar und ^{38}Ar sind folgende Kernreaktionen von Bedeutung:

1) $^{6}Li(n,^{3}H)^{4}He$
2) $^{7}Li(\alpha,^{3}H)^{8}Be \longrightarrow 2\cdot{}^{4}He$
3) $^{19}F(\alpha,p)^{22}Ne$
4) $^{18}O((\alpha,p),\beta)^{21}Ne$ und $^{18}O(\alpha,n)^{21}Ne$
5) $^{35}Cl(n,\gamma)^{36}Cl \longrightarrow {}^{36}Ar+\beta$
6) $^{37}Cl((n,\gamma),\beta)^{38}Ar$
7) $^{35}Cl((\alpha,n),\beta)^{38}Ar$

(vgl.: MAYER,1977; HERTZ,1961; SHUKOLYUKOV et al.,1974; SCHAEFFER & ZÄHRINGER,1966)

Die Reaktionen 1) und 2) begründen eine mögliche zeitliche Änderung des $^{7}Li/^{6}Li$-Verhältnisses, die Reaktionen 3),4) und 5),6) eine zeitliche Änderung des Verhältnisses von $^{22}Ne/^{21}Ne$ und $^{38}Ar/^{36}Ar$, die von der Rate der α- und Neutronenerzeugung im Gestein abhängt (vgl.Kap.3). Da für die Abschätzung vor allem die vom Grundwasserleiter abhängigen Isotopenverhältnisverschiebungen interessieren, wurde der Einfluß von z.B. Myonen der kosmischen Strahlung in tiefliegenden Gesteinsschichten als einheitlich und unabhängig von der Gesteinsart angenommen. Nach neuesten Untersuchungen

von KUBIK et al.(1983) muß mit einer Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von der Tiefe des Grundwasserleiters gerechnet werden und es erscheint daher in Zukunft notwendig, die zusätzliche, myoneninduzierte Komponente der unterirdischen Produktion der betrachteten Isotope zu berücksichtigen.
In Abhängigkeit von der Neutronen- und α-Rate (vgl.Kap.3) kann die zeitliche Änderung des Isotopenverhältnisses $B_1(t)/B_2(t)$ abgeschätzt werden:

$$\frac{B_1(t)}{B_2(t)} = \frac{B_1 \cdot 1/100 \cdot P + I_1 \cdot \sigma_1 \cdot N_1 \cdot t \cdot x}{B_2 \cdot 1/100 \cdot P + I_2 \cdot \sigma_2 \cdot N_2 \cdot t \cdot x} \qquad \text{(Gl.A1)}$$

Darin ist:

$B_{1,2}(t)$	zeitliche Änderung des Verhältnisses der Isotope 1 und 2 (# Kerne/m^3 Gestein)
$B_{1,2}$	Anfangskonzentration der Isotope 1 und 2 (#/m^3)
P	Porosität des Gesteins (%)
$I_{1,2}$	Teilchenrate für die Reaktion 1 und 2 (#/$cm^3 \cdot a$)
$\sigma_{1,2}$	mittlerer Wirkungsquerschnitt der Reaktion 1 und 2 (barn)
$N_{1,2}$	Konzentration der Targetkerne der Reaktion 1 und 2 (#/m^3)
x	effektive Reichweite der α- Teilchen ($\sim 10^{-3}$cm)

Legt man beispielsweise Targetkernkonzentrationen von

$4.4 \cdot 10^{25}$ #$^{19}F/m^3$ Gestein und
$1.1 \cdot 10^{26}$ #$^{18}O/m^3$ Gestein

für Granit zugrunde (vgl. RÖSLER & LANGE,1976; FAIRBRIDGE,1972), und nimmt einen durchschnittlichen Neon- Isotopengehalt von

$5.2 \cdot 10^{19}$ #$^{22}Ne/m^3$ Gestein
$1.5 \cdot 10^{18}$ #$^{21}Ne/m^3$ Gestein

an, so kann mit mittleren Wirkungsquerschnitten von

$\sim 10^{-3}$ barn für die Reaktion $^{19}F(\alpha,p)^{22}Ne$ und
$\sim$ 0.1 barn insgesamt für die Reaktionen
$^{18}O((\alpha,p),\beta)^{21}Ne$ und $^{18}O(\alpha,n)^{21}Ne$
(vgl. MAYER,1977; HERTZ,1961)

eine zeitliche, von der α-Rate des Gesteins abhängige Änderung des Isotopenverhältnisses abgeschätzt werden.

Nimmt man wie in Kap.3 vollständige Diffusion der produzierten Isotope in den gaserfüllten Porenraum des Gesteins an, so kann bei geringen Ne-Anfangskonzentrationen im Gas des Porenraumes und bei Gesteinsaltern bis zu 10^9a in Granit mit sehr geringer Porosität (z.B. 0.05%) und erhöhter U- und Th-Konzentration eine zeitliche Abnahme des $^{22}Ne/^{21}Ne$-Verhältnisses erwartet werden (vgl. SHUKOLYUKOV et al.,1977).

Probleme bei der Korrelation von Verhältnisverschiebungen stabiler Isotope mit der U-, Th- und Targetkernkonzentration ergeben sich hauptsächlich durch

- die mineralabhängig um Größenordnungen variierende Diffusion von z.B. Neon,
- die Modellabhängigkeit der Errechnung des aus dem Mineral oder Mineralgemisch in den Porenraum diffundierenden Teilchenstromes und
- die Unsicherheit über die Größe des mittleren Wirkungsquerschnitts (vgl. SCHAEFFER & ZÄHRINGER,1966).

Analoge Abschätzungen für das $^7Li/^6Li$- und $^{38}Ar/^{36}Ar$-Verhältnis lassen beim jetzigen Stand der Unsicherheiten keine Verhältnisverschiebungen erwarten.

7.3 Abschätzung des Gleichgewichtsgehalts der unterirdisch produzierten Isotope ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl

Für die unterirdische Produktion der Isotope ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl sind die folgenden Reaktionen von Bedeutung:

1) $^{40}Ca(n,\alpha)^{37}Ar$
2) $^{39}K(n,p)^{39}Ar$
3) $^{35}Cl(n,\gamma)^{36}Cl$

Um den Gleichgewichtsgehalt von ^{39}Ar im Zusammenhang mit dem von ^{37}Ar darzustellen, wird im folgenden vom Verhältnis der Wirkungsquerschnitte und Targetkernkonzentrationen der zu ^{39}Ar und ^{37}Ar führenden Reaktionen ausgegangen.

Für den mittleren Wirkungsquerschnitt der zu ^{37}Ar führenden Reaktion läßt sich nach HOWERTON et al.,(1976) abschätzen:

$$\frac{^{40}Ca(n,\alpha)^{37}Ar}{\text{n-Absorption in Ca}} = \frac{\sigma_{\text{Reaktion in Ca}}}{\sigma_{\text{Absorption in Ca}}} \approx \frac{\text{(0.01 bis 0.1) barn}}{\text{0.4 barn}} \qquad \text{(Gl.A2)}$$

Entsprechend der K- und Ca- Konzentration des Gesteins kann das Verhältnis der zu erwartenden Isotopengehalte von ^{39}Ar und ^{37}Ar (in der Einheit "%-modern") abgeschätzt werden.

$$\frac{^{37}Ar\text{-Gehalt}}{^{39}Ar\text{-Gehalt}} = \frac{\%Ca \cdot \sigma(^{40}Ca(n,\alpha)^{37}Ar}{\%K \cdot \sigma(^{39}K(n,p)^{39}Ar)} \approx \frac{(\%)Ca}{(\%)K} \cdot (\text{ca. 0.1 bis 5}) \qquad \text{(Gl.A3)}$$

Der angegebene Bereich des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte gibt die von der n-Energie abhängige Änderung der Wirkungsquerschnitte der zu ^{39}Ar und ^{37}Ar führenden Reaktionen wider (vgl. HOWERTON et al.,1976). Da Ca/K- Verhältnisse in Gesteinen meist über 1 liegen, kann entsprechend der mittleren Neutronenenergie ein im Vergleich zum ^{39}Ar-Gehalt 0.1 bis ca. 10-facher ^{37}Ar-Gehalt im Porenwasser des Gesteins erwartet werden.
In Kap.3 (Tab.8) wurde für Granit mit einer K-Konzentration von 4% und einer Porosität von 1% ein maximaler Gleichgewichtsgehalt von $3.6 \cdot 10^4$ % ^{39}Ar modern erhalten. Unter denselben Annahmen läßt sich in Porenwasser von Granit mit einem Ca/K-Verhältnis von 2 ein ^{37}Ar-Gehalt von etwa $3.6 \cdot 10^5$% ^{37}Ar modern erwarten.

Aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte der zu ^{39}Ar und ^{36}Cl führenden Reaktionen:

^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl 42 barn und
^{39}K (n, p) ^{39}Ar 0.05 barn

kann das Verhältnis der Gleichgewichtsgehalte von ^{36}Cl und ^{39}Ar bei natürlichen Produktionsverhältnissen ähnlich abgeschätzt werden. Für Porenwasser von Granit wurde ein maximaler ^{39}Ar-Gehalt von $3.6 \cdot 10^4$% ^{39}Ar modern errechnet.

BENTLEY (1978) errechnet im Porenwasser von Granit gleicher Porosität und ähnlicher geochemischer Zusammensetzung einen möglichenen ^{36}Cl-Gehalt von $5 \cdot 10^8 \#^{36}Cl/g$ Cl. Entsprechend dem atmosphärischen ^{36}Cl-Gehalt:

$$100\%^{36}Cl_{mod.} = 2.8 \cdot 10^9 \ \#^{36}Cl/g\ Cl$$

sind dies ca. $16\%^{36}Cl_{mod.}$.

Die effektivere unterirdische Produktion von ^{39}Ar im Vergleich zu der von ^{36}Cl läßt sich aus dem Vergleich dieser Gehalte abschätzen und in der Einheit % modern angeben:

$$\%^{39}Ar_{mod.} = \frac{3.6 \cdot 10^4}{16} \%^{36}Cl_{mod.} \approx 2000 \cdot \%^{36}Cl_{mod.} \qquad \text{(Gl.A4)}$$

Gl.A4 gilt für den Fall vollständiger Diffusion von ^{39}Ar und vollständiger Lösung des produzierten ^{36}Cl im Porenwasser. Abb.(A1) stellt die zu erwartenden, maximalen unterirdisch produzierten Isotopengehalte von ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl dar. Die im Gestein produzierte, sich mit dem Gas- und Cl-Gehalt des Gesteins verdünnende Isotopenanzahl ist dabei auf den Ar- und Cl-Gehalt des Porenwassers bezogen und wird in Abb.(A1) in % des atmosphärischen oder in frisch gebildeten Wasser vorhandenen Isotopengehalts ($=100\%_{modern}$) angegeben.

Hierfür gilt:

$$100\%^{39}Ar = 0.11 \frac{dpm^{39}Ar}{liter\ Ar} = \frac{2.244 \cdot 10^7}{2.688 \cdot 10^{22}} \left(\frac{\#^{39}Ar}{\#Ar}\right)$$

Zerfallskonstante: $\lambda = 4.907 \cdot 10^{-9}$ (1/min)
(vgl. LOOSLI,1979; LOOSLI,1968)

$$100\%^{37}Ar = 0.0024 \frac{dpm^{37}Ar}{liter\ Ar} = \frac{\cdot 174}{2.688 \cdot 10^{22}} \left(\frac{\#^{37}Ar}{\#Ar}\right)$$

Zerfallskonstante: $\lambda = 1.37 \cdot 10^{-5}$ (1/min)
(vgl.WIEST,1973)

$$100\%^{36}Cl = 2.8 \cdot 10^9 \frac{\#^{36}Cl}{g\ Cl} = \frac{2.8 \cdot 10^9}{1.72 \cdot 10^{22}} \left(\frac{\#^{36}Cl}{\#Cl}\right)$$
(vgl. BENTLEY,1978)

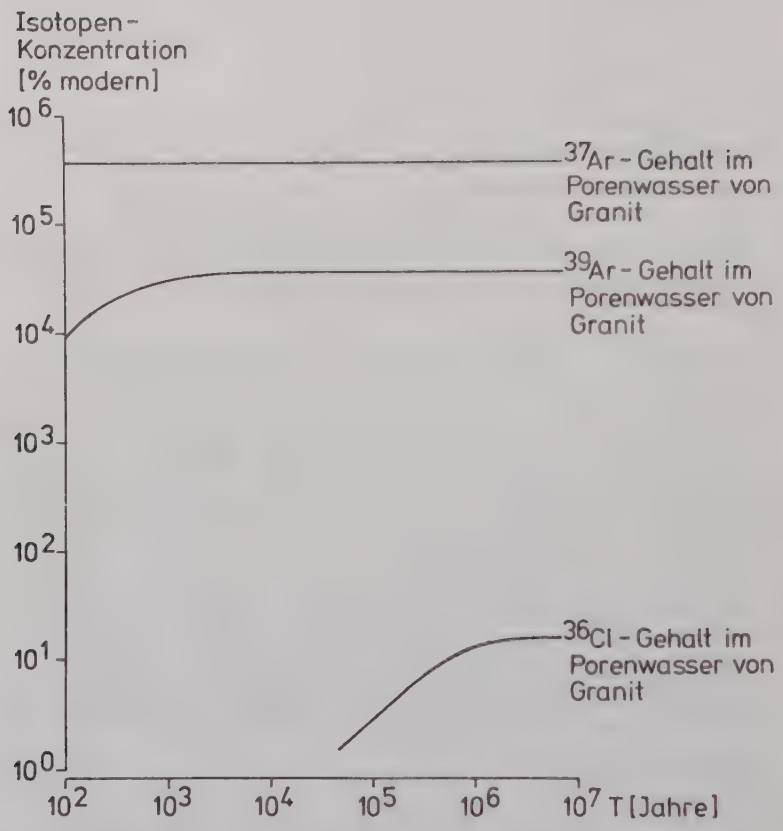


Abb.(A1): Auf den atmosphärischen Isotopengehalt bezogene zeitliche Einstellung des Gleichgewichtsgehalts von ^{37}Ar, ^{39}Ar und ^{36}Cl im Porenwasser von Granit üblicher U-, Th-, K- und Cl-Konzentration. Für Granit wurde eine Porosität von 1% und ein Ca/K-Verhältnis von 2 zugrundegelegt.
(der Gehalt von ^{36}Cl wurde aus BENTLEY,(1978) entnommen.)

7.4 Ausblick

Es erscheint lohnend die abschätzende Betrachtung der unterirdischen Produktion von Isotopen weiterzuverfolgen und näher zu untersuchen. Im Zusammenhang mit präziseren, auf die geochemische Zusammensetzung von Gestein bezogenen mittleren Wirkungsquerschnitten und Targetkernkonzentrationen, wie auch zusammen mit Bestrahlungsexperimenten von Bohrkernmaterial kann der gemessene ^{39}Ar-Gehalt im Porenwasser auf die unterirdische Produktion von ^{39}Ar korrigiert werden.
Dabei muß auch die Diffusion des im Gestein produzierten Argon aus dem Gesteinsmaterial in den Porenraum des Grundwasserleiters untersucht werden.
In ersten Experimenten hierzu wurde Gesteinsmaterial durch Neutronenbestrahlung intern mit ^{39}Ar und ^{37}Ar markiert. Beim "Ausheizen" der bestrahlten Gesteinsprobe wurde das im Gestein absorbierte Gas und das produzierte ^{39}Ar und ^{37}Ar aus dem Gestein gelöst und mit Ar bekannten ^{39}Ar- (und ^{37}Ar-) Gehalts ausgespült. Der in Abhängigkeit von der Temperatur erhaltene ^{39}Ar- und ^{37}Ar-Gehalt im Spülgas wird derzeit in Zusammenarbeit mit Dr.LOOSLI, Universität Bern, bestimmt.

Wegen der Abhängigkeit der ^{39}Ar- und ^{37}Ar-Produktion von der Elementzusammensetzung des Gesteinsmateriales und der wirksamen Neutronenenergie sind die in Zusammenarbeit mit Dr.LOOSLI begonnenen ^{37}Ar- und ^{39}Ar-Gehaltsbestimmungen in Gas aus bestrahltem Gesteinsmaterial eine experimentelle Überprüfung der $^{37}Ar/^{39}Ar$-Korrelation. Die Bestimmung der ^{39}Ar- und ^{37}Ar-Gehalte in Gas aus bestrahlten Gesteinsproben ergibt zudem eine weitere Möglichkeit Probleme der Lösung von ^{39}Ar und Ar aus dem Gestein zu untersuchen.

Ein besonderes Interesse die Menge der je m^3 Gestein produzierten ^{39}Ar-Isotope und ihre Diffusion in den Porenraum des Aquifers genauer zu erfassen liegt auch darin, daß durch den in granitischen Aquiferen gefundenen hohen ^{39}Ar-Gehalt in Grundwasser und durch die $^{39}Ar/^{36}Cl$-Korrelation ein Indikator für die unterirdische Produktion von ^{36}Cl zur Hand

ist. Neben der unmittelbaren Anwendung von ^{39}Ar-Gehalten zur Datierung von Grundwässern ergibt so die Bestimmung der unterirdisch produzierten Isotopengehalte von ^{39}Ar auch eine Korrekturmethode für die ^{36}Cl-Datierung sehr alter Wässer.

ANHANG II

8. Modelle zur Korrektur des ^{14}C-Anfangsgehaltes

8.1 Chemiemischungsmodell

Dieses Modell geht von der Näherung aus, daß das ^{14}C-haltige CO_2 im Niederschlag während des Versickerns ^{14}C-freies Gesteinskarbonat des Grundwasserleiters löst.

$$(x+y)\cdot CO_2 + x\cdot H_2O + x\cdot CaCO_3 \rightleftharpoons 2\cdot x\cdot HCO_3^- + y\cdot CO_2 + x\cdot Ca^{2+}$$

x Konzentration des im Bikarbonat des Wassers gebundenen CO_2 (mmol/l)
y im Wasser gelöste Menge an freiem CO_2 (mmol/l)

Berücksichtigt man mit C_g und C_G die ^{14}C-Gehalte des CO_2 und des gelösten Karbonates HCO_3^-, so ergibt sich der ^{14}C-Anfangsgehalt zu:

$$A_o = \frac{(x + y) \cdot C_g + x \cdot C_G}{2 \cdot x + y} \qquad \text{(Gl.A1)}$$

Als Näherung wird der ^{14}C-Gehalt des Gesteinskarbonates gleich Null angesetzt und auf die Betrachtung von Isotopenaustausch- und Fraktionierungseffekten zunächst verzichtet:

$$A_o = \frac{((CO_2)_w + 0.5 \cdot (HCO_3^-)) \cdot C_g}{(CO_{2w}) + (HCO_3^-)} \qquad \text{(Gl.A2)}$$

In dieser Gleichung bedeutet $(CO_2)_w$ die Konzentration des im Wasser gelösten CO_2 (mmol/l) und (HCO_3^-) die Konzentration (mmol/l) des HCO_3^- im Wasser (vgl. TAMERS & SCHARPENSEEL, 1970; TAMERS,1975). Der so erhaltene ^{14}C-Anfangsgehalt erhöht sich durch die Ablagerung ^{14}C-haltiger Karbonate, durch die Verdunstung von Niederschlagswässern im Bodenbereich und durch Austauscheffekte von Kohlenstoffisotopen (z.B. WENDT et al.,1967).

8.2 Isotopenmischungsmodell

In diesem Modell wird zusätzlich zu den Werten, die im Chemiemischungsmodell verwendet werden, der im Gesteinskarbonat vorhandene ^{13}C-Gehalt zur Präzisierung des ^{14}C-Anfangsgehalts genutzt (PEARSON, 1965).
Nach der chemischen Reaktion setzt sich der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff aus der Komponente des Bodengas-CO_2 mit $\delta^{13}C$-Werten ($\delta^{13}C_g$) um -22 (o/oo) und einem ^{14}C-Anfangsgehalt von ca. (A_g)= 100% $^{14}C_{mod.}$ wie auch aus der Komponente des Gesteinskarbonates mit $\delta^{13}C$-Werten um ($\delta^{13}C_G$)= 0-1 (o/oo) bei ca. A_G= 0 %$^{14}C_{mod.}$ zusammen.
Mit der Annahme, daß sich ^{13}C- und ^{14}C- Isotope chemisch und physikalisch ähnlich verhalten, kann ein durch die Bestimmung des ^{13}C-Gehalts in den Kohlenstoffkomponenten "Gas" und "Gestein" und durch die Messung des im anorganischen Kohlenstoff des Wassers vorhandenen ^{13}C-Gehalts ($\delta^{13}C_{w.gem.}$) gestützter ^{14}C-Anfangsgehalt ermittelt werden:

$$A_o = \frac{\delta^{13}C_{w.gem.} - \delta^{13}C_G}{\delta^{13}C_g - \delta^{13}C_G} \cdot (A_g - A_G) + A_G \qquad (Gl.A3)$$

8.3 Isotopenaustauschmodell

Zusätzlich zu den beiden vorgestellten Korrekturmodellen wird in diesem Modell die Erniedrigung des ^{14}C-Anfangsgehalts durch Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen den Komponenten des im Wasser gelösten Karbonates,
des im Bodengas enthaltenen CO_2 und des im Gestein vorhandenen Karbonates berücksichtigt (vgl. EICHINGER,1982; REARDON & FRITZ,1978; MOOK, 1972 /1976/1979).
EICHINGER (1982) berücksichtigte aufgrund negativer Erfahrungen mit dem Isotopenaustauschmodell von MOOK (1972, 1976, 1979) Austauscheffekte, indem er einen "Verdünnungs-" oder "Austauschfaktor" g ($0 < g \leq 1$) definierte und entsprechend

$$A_{o\ aust.} = g \cdot A_{o\ chem} \qquad (Gl.A4)$$

eine Erniedrigung der aus dem Chemiemischungsmodell erhaltenen ^{14}C-Anfangsgehalts (Gl.A2) durch Isotopenaustausch erhält. Dabei drückt

$$g = \frac{\delta^{13}C_{gem.} - \delta^{13}C_{max.Aust.}}{\delta^{13}C_{min.Aust.} - \delta^{13}C_{max.Aust.}} \qquad \text{(Gl.A5)}$$

die Relation zwischen dem im anorganischen Kohlenstoff des Wassers gemessenen $\delta^{13}C$-Wert ($\delta^{13}C_{gem.}$) und den für maximalen und minimalen Isotopenaustausch zwischen den Kohlenstoffkomponenten errechneten $\delta^{13}C$-Werten aus. Zunehmender Isotopenaustausch liegt nach diesem Modell dann vor, wenn der gemessene $\delta^{13}C_w$-Wert ($\delta^{13}C_{gem.}$) sich dem für maximalen Isotopenaustausch errechneten $\delta^{13}C$-Wert des Wassers ($\delta^{13}C_{max.Aust.}$) annähert.
Für eine detailliertere Darstellung der Errechnung der ^{14}C-Anfangsgehalte bei Isotopenaustauschvorgängen und ihre Abhängigkeit von wasserchemischen Bestimmungen muß auf Untersuchungen von EICHINGER (1982) verwiesen werden.

9 ANHANG III

9.1 Tabelle der chemischen Inhaltsstoffe der untersuchten Wässer

9.2 Tabelle der Isotopengehalte der untersuchten Wässer

Brunnen	Proben-nummer	Datum	Temp. (°C)	Leitfähigkeit (µS/cm)	O_2 (mg/l)	pH	HCO_3^- (mg/l)	CO_2 (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mn^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	SiO_2 (mg/l)
Au 1	3	22. 4.82	9.5	182	2.8	4.9	6.1	48	16.4	5.6	4.3	0.09	42.0	7.7
R 3	9	22. 4.82	9.1	61	2.5	5.3	6.1	43	6.4	1.7	4.0	0.009	11.7	11.0
R 4	15	21. 4.82	9.6	90.7	2.0	5.3	6.1	33	8.6	2.2	5.3	0.04	11.7	11.0
Kirkel 2	39	22.10.80	10.4	162	8.5	5.3	10.1	35	16.1	3.1	14.5	--	15.0	10.0
Kirkel 2	40	17. 8.81	10.8	169	8	5.6	12.2	24	15.0	3.0	7.6	0.003	17.0	10.1
B 11 Eschweiler	41	22.10.80	10.0	94	10.0	5.3	8.1	30.8	7.9	1.8	10	--	4.8	--
Limbach 3	42	22.10.80	9.6	62	9.2	5.5	8.1	28	4.9	0.89	5.7	--	6.0	--
B 1 Homburg	43	18. 8.80	11.4	162	6	5.9	36.6	33.0	26.7	nn	4.5	--	22.2	--
B 1 Homburg	44	25. 4.82	11.0	185	2.7	6.1	33.5	45.3	18.6	5.6	4.7	0.05	21.0	10.5
Einöd 19	45	18. 8.80	11.8	209	7.3	6.4	45.7	20.1	23.7	9.6	2.8	--	23.7	--
Einöd 2	47	9. 7.80	16.0	109	2.5	7.1	67	39.6	7.5	4.7	5.7	--	1.5	--
Bierbach 3	49	8. 7.80	16.2	120	1.2	7.0	42.7	36.3	7.3	6.5	4.7	--	0.96	--
Niederwürzbach 8	50	13. 5.81	10.8	130	3.4	6.3	45.7	26.4	16.8	5.1	--	0.03	1.4	11.3
Niederwürzbach 5	51	13. 5.81	10.8	133	3.4	6.3	45.7	26.1	15.6	5.8	--	0.03	10.5	10.0
Niederwürzbach 3	52	13. 5.81	10.4	125	3.7	5.6	24.4	32	13.6	4.3	--	0.03	4.3	11.5
Lautzkirchen 4	53	21. 8.80	14.6	96	<0.1	7.1	61.0	25.5	6.9	2.1	5.0	-	10	-
Lautzkirchen 2	55	9. 7.80	13.8	--	3.9	5.7	36.6	25.9	7.5	2.7	4.5	--	2.2	--
Lautzkirchen 3	57	10. 7.80	14.0	126	2.4	6.3	85.4	37.4	17.2	12	4.8	--	6.7	--
Blieskastel 1	62	10. 7.80	13.6	145	1.8	6.2	88.4	34.1	15.1	8.5	4.8	--	6.7	--
Blieskastel 1	63	12. 8.81	14.6	164	<0.2	6.5	122	35.0	13.6	8.2	5.6	0.8	3.2	9.9
Mariannenquelle	66	19. 8.80	12.8	487	9.0	7.1	300	21.5	62.8	32.7	2.1	--	32.0	-
Mariannenquelle	67	9. 8.82	12.2	508	---	7.1	283	25.1	64.3	33.0	2.7	nn	32.6	7.8
Blickweiler 3	69	10. 7.80	13.4	409	3.5	6.9	283	32.0	50.0	28.3	6.4	--	17.0	--
Blickweiler 4	74	5. 8.80	--	--	--	--	--	--	62.1	32.5	10	--	20.8	--
Blickweiler 5	76	10. 7.80	13.8	407	2.1	6.9	296	19.3	52.2	28.0	6.1	--	--	--
Blickweiler 5	77	14. 8.81	14.6	420	<0.3	6.8	288	37.4	52.9	27.8	7.5	0.03	12.2	10.0
Blickweiler 5	78	11. 8.82	13.5	420	----	6.9	158	56	52.2	28.6	6.6	0.02	12.1	9.4
Wolfersheim 3	86	10. 7.80	13.8	127	1.0	6.9	241	25.7	44.2	23.1	7.4	----	32.6	--
Wolfersheim 3	89	25. 2.81	----	---	---	---	---	---	41.2	24.5	15.5	--	25.5	--
TB Obertal	91	21.10.80	10.2	331	10.0	7.0	231.8	19.5	45.3	22.4	3.3	--	8.0	--
TB Obertal	92	10. 8.82	10.2	365	-----	7.1	238	24.6	46.5	22.6	1.8	nn	9.0	7.6
Quelle TB Obert.	93	21.10.80	--	--	--	--	--	--	53.2	26.6	3.2	--	39.0	--
Meckendahlheim	94	21.10.80	10.8	500	9.0	7.2	354	20.9	68.0	35.5	4.4	--	10.8	--
Gangelbrunnenqu.	96	21.10.80	10.8	692	6.5	7.1	--	--	85.6	49	3.2	--	45.0	--
TB Erfweiler	97	21.10.80	9.8	670	10.0	7.1	433	43.5	95.0	48	2.8	--	39.0	--
TB Erfweiler	125	10. 8.82	9.6	--	--	7.3	430	41.0	93.0	48.1	1.4	nn	38.5	8.1
Qu. Rubenheim	98	20. 8.80	12.0	594	9.0	7.6	378	9.6	106	31.2	1.0	--	100	--
Qu. Rubenheim	99	9. 8.82	12.2	710	--	7.9	356	7.0	119.4	38.6	1.2	--	150	20.0
Br. Rubenheim	100	21.10.80	12.8	690	<0.3	7.1	476	37.4	108	49.2	13.0	--	70.0	--
Br. Rubenheim	101	9. 8.82	12.8	758	--	7.1	460.5	36.5	110	49.2	7.1	nn	103	7.3
Herbitzheim	103	21. 8.80	18.5	289	nn	7.9	201	5.7	26.7	16.8	6.7	--	15.0	--
Herbitzheim	104	9. 8.82	18.5	297	--	2.6	198	10.5	27.9	16.5	7.9	0.07	--	7.9
TB 1 Altheim	108	12. 5.81	11.8	--	2.8	7.1	457.5	24.6	--	--	--	--	--	--
TB 1 Altheim	109	24. 4.82	10.5	619	1.8	7.3	457	35.7	79.3	54.6	4.1	nn	29.7	9.2
TB 1 Altheim	110	7. 8.82	12.0	638	2.1	7.1	428	37.4	80.6	50.3	5.0	nn	32.8	7.6
TB 1 Altheim	111	8. 8.82	12.0	--	2.2	7.3	442	39.6	--	--	--	--	--	--
TB 2 Altheim	112	12. 5.81	12.8	--	1.4	6.8	353	32.1	--	--	--	--	--	--
TB 2 Altheim	113	23. 4.81	13.0	561	2.2	7.2	360	40.5	72.9	44.2	5.0	nn	62.0	9.8
TB 2 Altheim	114	24. 4.81	13.0	--	--	--	--	--	72.9	43.8	5.1	nn	62.0	18.5
TB Reinheim	116	19. 8.80	14.0	506	2.2	7.3	393.5	20.0	54.4	48.6	5.8	-	23.0	-
TB Reinheim	117	11. 8.81	14.8	519	1.7	7.1	421	28.1	55.0	50.0	5.8	nn	21.5	8.6
TB Reinheim	118	9. 8.82	14.1	543	--	7.1	384	17.6	56.5	47.7	6.8	0.005	23.0	8.3
TB Bliesmengen	119	10. 8.82	14.5	468	--	7.7	280.6	9.2	54.3	33.8	7.8	0.004	56.3	9.1

Tab.:(Al): Meßwerte chemischer Grundwasseruntersuchungen

Brunnen	Proben-nummer	Datum	^{2}H (o/oo)	^{18}O (o/oo)	^{3}H (TU)	^{13}C (o/oo)	^{14}C (% mod.)	A_{0chem} (% mod.)	A_{0aust} (% mod.)	A_{iso} (% mod.)	^{39}Ar (% mod.)	^{85}Kr (dpm/ml)
Au 1	3	22. 4.82	-60.1	-8.3	85.1+-7	-22.0	118+-8.6	98.5	[illegible]	100		
R 3	9	22. 4.82	-58.4	-8.3	43.8+-4	-23.4	113+-9	96	100	100		
R 4	14	21. 4.80	-52.7	-8.5	8.7+-1.5							
R 4	15	21. 4.82	-58.4	-8.2	13.2+-3	-22.1	94.8+-6.4	96	90	100		
Kirkel 2	39	22.10.80	-57.4	-8.4	17.1+-1.2	-22.2	94.5+-4.0	97	93	100		
Kirkel 2	40	17. 8.81	-58.2	-8.3	17.3+-1.4	-22.1	91.0+-6.5	93	96	[illegible]	75.5+-4.8	1.4+
B 11 Eschweiler	41	22.10.80	-56.8	-8.4	25.8+-1.8	-24.2	97.8+-4.0	96	100	100		
Limbach 3	42	22.10.80	-57.2	-8.4	18.6+-1.4	-24.4	93.5+-4.0	94	100	[illegible]		
B 1 Homburg	43	18. 8.80	-58.9	-8.5	26.6+-1.2	-20.3	64.8+-2.7	87	84	95		
B 1 Homburg	44	25. 4.82	-	-	23.2+-2.8	-20.0	65.1+-4.5	84	74	83		
Einöd 19	45	18. 8.80	-56.9	-8.3	14.6+-1.1	-17.8	86.8+-3.7	76	76	80		
Einöd 2	47	9. 7.80	-55.3	-8.4	0.2+-0.3	-19.3	41.9+-3.8	72	74	78		
Bierbach 3	49	8. 7.80	-54.0	-8.3	0.3+-0.3	-17.4	37.1+-3.7	60	64	67		
Niederwürzbach 8	50	13. 5.81	-	-	36+-15	-19.5	87.8+-4.2	73	78	81		
Niederwürzbach 5	51	13. 5.81	-	-	30+-2.0	-21.0	78+-5.0	73	90	90		
Niederwürzbach 3	52	13. 5.81	-	-	31.4+-2.7	-	-	-	-	-		
Lautzkirchen 4	53	21. 8.80	-55.2	-8.1	0.3+-0.3	-18.1	51.4+-3.1	67	68	72		
Lautzkirchen 2	55	9. 7.80	-55.6	-8.4	0.2+-0.4	-22.3	51.2+-4.6	91	100	100		
Lautzkirchen 3	57	10. 7.80	-55.6	-8.4	0+-0.3	-17.1	33.1+-3.1	70	72	76		
Blieskastel 1	62	10. 7.80	-55.6	-8.3	0.1+-0.2	-16.7	28.1+-1.4	67	66	71		
Blieskastel 1	63	12. 8.81	-57.4	-8.1	0+-0.3	-16.1	30.5+-2.8	64	66	70	≤2.9	0.1
Mariannenquelle	66	19. 8.80	-56.4	-8.2	33+-1.1	-15.3	80.4+-2.9	57	58	61		
Mariannenquelle	67	9. 8.82	-55.6	-8.4	39.5+-2.8	-15.5	77.3+-4.4	55	67	69		
Blickweiler 3	69	10. 7.80	-58.5	-8.7	0.6+-0.2	-12.3	31.5+-1.7	56	47	52		
Blickweiler 4	74	5. 8.80	-	-	11.7+-1							
Blickweiler 4	--	--	-	-	10+-1.1							
Blickweiler 5	76	10. 7.80	-56.5	-8.4	0.2+-0.3	-12.9	37.8+-2.0	61	55	58		
Blickweiler 5	77	14. 8.81	-57.4	-8.2	0.4+-0.7	-12.6	31.5+-1.7	57	52	56	≤3.3	0.0
Blickweiler 5	78	11. 8.82	-55.2	-8.4	0.4+-0.5							
Wolfersheim 1	80	5. 8.80	-61.1	-8.7	0.4+-0.4							
Wolfersheim 1	--	--			0.3+-0.6							
Wolfersheim 2	82	5. 8.80	-64.7	-9.2	0+-0.5							
Wolfersheim 2	--	--			0.8+-0.6							
Wolfersheim 3	86	10. 7.80	-64.4	-9.4	0.2+-0.3	-	20+-1.4	56	54	58		
Wolfersheim 3	89	25. 2.81			0.3+-0.6							
TB Obertal	91	21.10.80	-56.8	-8.3	8.1+-0.7	-15.8	79+-3.4	60	61	65		
TB Obertal	92	10. 8.82	-57.6	-8.5	7.1+-0.9	-15.8	79.5+-4.8	56	62	65		
Quelle TB Obert.	93	21.10.80	-58.3	-8.5	60+-13	-16.9						
Heckendahlheim	94	21.10.80	-56.7	-8.3	15.4+-1	-15.2	81+-3.5	56	59	62		
Gangelbrunnenqu.	96	21.10.80	-56.6	-8.3	105+-12							
TB Erfweiler	97	21.10.80	-57.4	-8.8	105+-11	-15.2	113+-5	58	64	66		
TB Erfweiler	125	10. 8.82	-61.6	-8.4	80+-5	-14.8	105+-6	56	68	71		
Qu. Rubenheim	98	20. 8.80	-59.0	-8.6	91+-12	-13.8	102+-4	53	62	65		
Qu. Rubenheim	99	9. 8.82	-55.9	-8.5	35+-11	-12.8	85+-5	51	56	59		
Br. Rubenheim	100	21.10.80	-55.1	-8.1	0.2+-0.4	-11.5	23.7+-1.2	55	54	57		
Br. Rubenheim	101	9. 8.82	-50.9	-7.7	8.7+-0.7	-10.8	23.5+-1.5	55	51	54		
Herbitzheim	102	5. 8.80	-67.5	-9.7	0+-0.5							
Herbitzheim	103	21. 8.80	-68.3	-9.6	0.2+-0.3	-7.4	1.9+-1	51	32	36		
Herbitzheim	104	9. 8.82	-69.1	-9.8	0.6+-0.7	-6.8	0.8+-0.7	53	-	-		
TB 1 Altheim	108	12. 5.81	-56.8	-8.3	29.7+-2	-12.5	61.7+-3	53	54	58		
TB 1 Altheim	109	24. 4.82	-	-	29.8+-2.2	-12.4	63.1+-4.3	55	54	57		
TB 1 Altheim	110	7. 8.82	-56.9	-8.2	30.4+-2.2	-12.8	62+-3.5	55	56	59	74.6+-3.0	7.1
TB 2 Altheim	112	12. 5.81	-58.0	-8.5	1.5+-0.3	-12.5	51.8+-4.0	55	54	58		
TB 2 Altheim	113	23. 4.81	-55.6	-8.2	1.6+-0.5	-12.4	48.8+-3.4	57	54	57	33.4+-2.0	0.3
TB Reinheim	116	19. 8.80	-58.5	-8.4	0.2+-0.2	-11.4	22.5+-1.3	55	49	52		
TB Reinheim	117	11. 8.81	-59.3	-8.2	0+-0.3	-11.4	21.6+-1.4	57	50	53		
TB Reinheim	118	9. 8.82	-64.9	-8.5	0.4+-0.6	-11.4	22.1+-1.4	53	52	54		
TB Bliesmengen	119	10. 8.82	-64.2	-9.5	1.3+-0.7	-8.9	6.4+-0.8	52	42	45		
TB Bliesmengen	119	10. 8.82			0.9+-0.5							
TB Bliesmengen	-	-			1.4+-0.5							

Tab.: (A2) Meßwerte von Isotopenuntersuchungen im Grundwasser

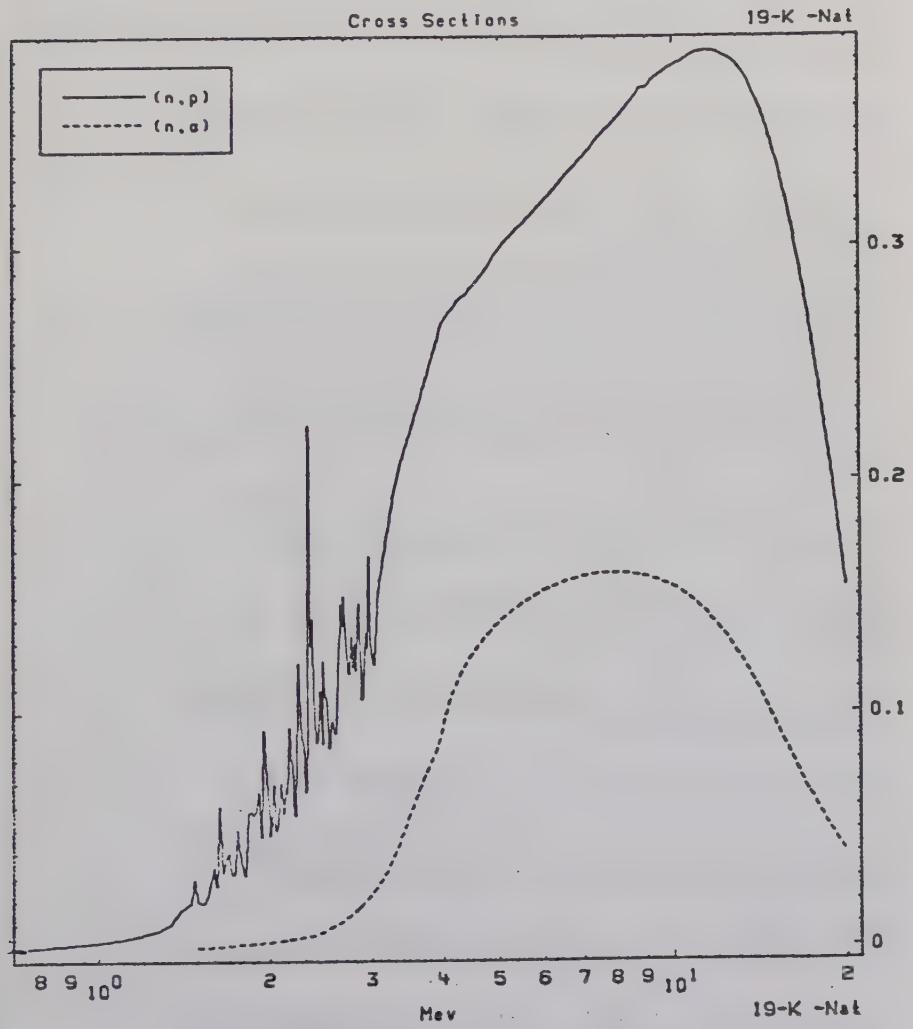
10 ANHANG IV

10.1 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

a	Zeit in Jahren
A_o	Anfangsgehalt eines Isotops (meist von ^{14}C)
A_o	Isotopenanfangsgehalt zur Zeit t_o
A_m	Isotopenanfangsgehalt zum Meßzeitpunkt t
A_o chem.	^{14}C-Anfangsgehalt nach dem Chemiemischungsmodell
A_o ^{13}C	^{14}C-Anfangsgehalt nach dem Isotopenmischungsmodell
A_o Isot.	^{14}C-Anfangsgehalt nach dem Isotopenaustauschmodell
A_g	^{14}C-Gehalt von Bodengas beim Isotopenaustausch- und -mischungsmodell
A_G	^{14}C-Gehalt von Bodengas beim Isotopenaustausch- und -mischungsmodell
#	Anzahl von Atomen, Isotopen oder Teilchen
barn	Wirkungsquerschnitt von Kernreaktionen (1barn=$10^{-28}m^2$)
c	Tracerkonzentration
c_o	Tracerkonzentration zur Zeit 0
c_t	Tracerkonzentration zur Zeit t
c_{in}	Isotopengehalt im Input eines Grundwasserleiters
c_{out}	Isotopengehalt im Output eines Grundwasserleiters
c(m)	Isotopengehalt der Mischungskomponente
c(o)	Isotopengehalt der Komponente hoher Verweilzeit
c(r)	Isotopengehalt der Komponente geringer Verweilzeit
C_g	^{14}C-Gehalt von Bodengas beim Chemiemischungsmodell
C_G	^{14}C-Gehalt von Gestein beim Chemiemischungsmodell
(CO_2)	Konzentration des im Wasser gelösten CO_2 (mmol/l Wasser)
(HCO_3)	Konzentration des im Wasser gelösten HCO_3^- (mmol/l Wasser)
Bk	Basiskonglomerat
δ o/oo	Gehalt stabiler Isotope gegenüber einem Standard
	Differenzangabe
Δ_{max}	Maximale Abweichung eines Einzelwertes zum Mittelwert einer Meßreihe: $\Delta_{max} = \max \lvert x - x_i \rvert$
dpm	Kernzerfälle pro Minute (disintegrations per minute)

eV	Energie (Elektronenvolt)
EM	Exponentialmodell
g	Faktor des Kohlenstoffisotopenaustausches
g	Masse in Gramm
λ	Zerfallskonstante
mg/kg	Elementkonzentration z.B. von U- und Th je Masse Gestein
mmol/l	Konzentration chemischer Elemente in Wasser
mg/l	-"-
mval/l	-"-
mu	Unterer Muschelkalk
mm	Mittlerer Muschelkalk
mo	Oberer Muschelkalk
MVZ	Mittlere Verweilzeit von Grundwasser
µS/cm	elektrische Leitfähigkeit in Wasser
pH	pH-Wert, negativer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
PFM	Piston-Flow-Modell
ppm	Konzentration chemischer Elemente
% modern	Isotopengehalt radioaktiver Isotope in % der derzeitigen atmosphärischen Konzentration
n/g·a	Erzeugungsrate von Neutronen je Masse Gestein und je Zeitabschnitt
r^2	Korrelationskoeffizient einer Ausgleichskurve an Meßwerte
2 σ	2 σ-Streubereich einer Poissonverteilung
su	Unterer Buntsandstein
sm	Mittlerer Buntsandstein
so	Oberer Buntsandstein
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
TU	Tritiumgehalt: Tritium-Unit; 1TU = 0.119 Bq/lH_2O = 3.21 pCi/lH_2O
x	Zumischungsanteil einer Wasserkomponente
$\bar{x}$	Mittelwert einer Meßreihe

10.2 Diagramm der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{39}K(n,p)^{39}Ar$ (aus HOWERTON et al.,1976)



11. DANKSAGUNG

Mein Dank gilt Herrn Prof.Dr.H.Moser für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung und Gesprächsbereitschaft bei allen auftretenden Schwierigkeiten.

Herrn P.D.Dr.H.H.Loosli (Universität Bern) danke ich für die Separation der Edelgasfraktionen, für die Messung der ^{39}Ar- und ^{85}Kr-Gehalte in den entnommenen Gasproben, wie auch für die interessanten Diskussionen und die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof.Dr.H.Oeschger und Herrn P.D.Dr.H.H.Loosli danke ich für die Aufenthalte am Physikalischen Institut der Universität Bern und für die dabei gewonnenen Erfahrungen.

Herrn P.D.Dr.K.P.Seiler verdanke ich neben intensiver hydrologischer Beratung auch Hilfestellungen bei Fragen zur Geologie des Saarlandes.
Wertvolle geologische Unterstützung vermittelten zudem die Herren Dr.G.Heizmann (Geologisches Landesamt des Saarlandes), Dipl.Geol.H.Becker (Saarberg AG) und Dr.W.Balderer (Universität Bern) in Diskussionen und durch Einsicht in ihre Unterlagen.

Gedankt sei auch den Herren Dipl.Chem.H.Lang und Dr.U.Krähenbühl (Universität Bern) für die Bestimmung von U-, Th- und K-Konzentrationen im Gestein und Herrn Dr.R.Herold (Universität München) für ergänzende Bestimmungen am Bohrkern der Bohrung Blieskastel 1.

Herrn Dipl.Min.B.Chatterjee (Institut für Strahlenschutz der GsF) und der Interplan-Uran (Saarberg AG) sei für die Bestimmung der U-Konzentrationen im Grundwasser gedankt.

Herr Reg.Dir.Dr.F.Schmeing (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) führte dankenswerterweise einen Teil der wasserchemischen Analysen durch.

Herrn Dipl.Phys.W.Rauert sei herzlich für die stete Förderung der Arbeit, für zahlreiche Diskussionen und für die Messung von Isotopengehalten gedankt.

Die Messung der Gehalte stabiler Isotope verdanke ich Herrn Dipl.Phys.W.Stichler und seiner Arbeitsgruppe.

Den Herren Dr.L.Eichinger, Dr.J.Salvamoser und Dipl.Chem.M.Wolf sei herzlich für ihre konstruktive Kritik und für viele wertvolle Anregungen im Verlauf dieser Arbeit gedankt.

Weiter möchte ich mich bei Herrn Dr.B.Hietel für die Durchführung von Neutronenexperimenten und für die kritische Durchsicht des Anhanges bedanken.

Den Damen J.Schott, A.Kessler, E.Sturm sowie den Herren H.Rast und H.Riedl danke ich neben der Präparation von ^{14}C-, ^{13}C und ^{3}H-Proben für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im Labor.

Den Herren Ing.A.Schmeller und H.Rast verdanke ich die Anfertigung von Zeichnungen und die Unterstützung bei technischen Fragen.

Den Wasserwarten und den Angestellten der Bliestal-Wasserwerke sei für die Unterstützung bei den manchmal zeitraubenden Probenahmen gedankt.

Der Geschäftsführung der GsF danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

12. Literaturverzeichnis

ABELE,G.; BERGER,K.; SALGER,M.:(1962)
"Die Uranvorkommen im Burgsandstein Mittelfrankens"
Geologica Bavarica 49; 3

ADAMS,J.,A.,S.:(1962)
"Radioactivity of the Lithosphere"
in:Nuclear Radiation in Geophysics
Academic Press, New York

ANDREWS,J.,N.,;GILES,I.,S.,;KAY,L.,F.;LEE,D.,J.;OSMOND,J.;
COWARD,J.,B.;FRITZ,P.;BARKER,J.,F.;GALE,J.:(1982)
"Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden"
Geochimica et Cosmochimica Acta, 46; 1533

BECKER,H.:(1981)
"Geologischer Werdegang des Herbitzheimer Raumes"
in: "Herbitzheim, ein Dorf an der Blies"
herausgegeben von der Gemeinde Gersheim

BECKER,H.:(1980-1983)
Persönliche Mitteilungen

BENTLEY,H.,W.:(1978)
"Some comments on the use of chlorine-36 for dating very old groundwater"
Meeting March 1978 Workshop on Dating Old Groundwater,
Univ. of Arizona Tucson, Y/OWI/SUB-78/55412; 102

BINTZ,J.; KLINKHAMMER,B.; VINCENT,P.,L.:(1979)
"Geologische Übersichtskarte 1:200000, Blatt CC 7102 Saarbrücken"
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover

BLAVOUX,B.;OLIVE,P.:(1981)
"Radiocarbon dating of groundwater of the aquifer confined in the Lower - Triassic Sandstones of the Lorraine Region,France"
Journal of Hydrology, 54; 167

BRERETON,N.,R.:(1970)
"Corrections for interferring isotopes in the $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating method"
Earth and Planet. Sci. Lett., 8; 427

BROWN, R.,M.; ANDREWS, H.,R.; BALL,G.,C,; BURN,N.;
DAVIES,W.,G.; IMAHORI,Y.;MILTON,I.,C.,D.:(1981)
"Radiocarbon measurement with the Chalk River MP tandem accelerator"
in: "Methods of Low Level Counting and Spectrometry",
IAEA-SM-252/63, Berlin West; 431

CARLE,W.:(1975)
"Die Mineral - und Thermalwässer von Mitteleuropa"
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft,Stuttgart

CHILINGAR,G.,V.:(1957)
"Classification of Limestones and Dolomites on the Basis of the Ca/Mg-Ratio"
J. sediment. Petrol., 27; 187

CLAUSEN, H.,B.:(1973)
"Dating of polar ice by ^{32}Si"
J. Glaciology 12; 411

COLEMAN,J.,R.; LIBERACE,R.:(1966)
"Nuclear power production and estimated ^{85}Kr levels"
Radiolog. Health Data and Reports 7; 615

EICHINGER, L.; RAUERT, W.; SALVAMOSER, J.; WOLF, M.:(1980 a)
"Large-volume liquid scintillation counting of carbon-14"
Radiocarbon 22; 417

EICHINGER,L.;FORSTER,M.;RAST,H.;RAUERT,W.;WOLF,M.:(1980 b)
"Experience gathered in low-level measurement of tritium in water"
In: Low-Level-Tritium Measurement; IAEA TECDOC Nr.246; 43

EICHINGER,L.:(1982)
"Bestimmung des Alters von Grundwässern mit Kohlenstoff-14: Messung und Interpretation der Grundwässer des Fränkischen Albvorlandes"
Dissertation Universität München

EINSELE,G.;SCHIEDT,H.,R.:(1969)
"Einzugsgebiet, Brunnencharakteristik, Dauerleistung und Wasserchemismus der 30 Tiefbohrungen im Bliestal, Saarland"
Untersuchungsbericht Universität Tübingen

EINSELE,G.;ARBAB,D.,B.;HEITELE,H.;KLOCK,M.;SEILER,K.,P.:(1969)
"Hydrogeologische Untersuchungen in der Buntsandsteinzone des südlichen Saarlandes"
Geol. Mitt. 9; 1

FAIRBRIDGE,R.,W.:(1972)
"The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences" Vol.IV A
Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pennsylvania
ISBN 0 87933 180 1

FAURE,G.:(1977)
"Principles of isotope geology "
John Wiley & Sons New York
ISBN 0 471 25665

FEIGE,Y.;OLTMAN,B.,G.;KASTNER,J.:(1968)
"Production rates of neutrons in soils due to natural radioactivity "
Journal of Geophysical Research, 73; 3135

FLORKOWSKI, T.:(1981)
persönliche Mitteilung

FORCHE,F.:(1955)
"Stratigraphie und Paläographie des Buntsandsteines im Umkreis der Vogesen"
Mittlgn.geolog. Staatsinst. Hamburg, 15

GEYH,M.,A.:(1972)
"Basic studies in hydrology and ^{14}C and ^{3}H measurements"
24th I.G.C., Montreal, 11; 227

HEIZMANN,G.;SCHUMACHER,E.:(1970)
"Erläuterungen zur Geologischen Karte des Saarlandes; 1:25000 Blatt Nr.6809; Gersheim"
Geologisches Landesamt des Saarlandes, Saarbrücken

HEIZMANN,G.:(1980-1983)
Persönliche Mitteilungen

HEROLD,R.:(1982)
"Mineralogische Untersuchungen am Bohrkern Blieskastel 1"
Persönliche Mitteilungen

HERTZ,G.:(1961)
"Lehrbuch der Kernphysik"
Band 2, Leipzig

HOWERTON,R.,J.; CULLEN,D.,E.; McGREGOR,M.,H.; PERKINS,S.,T.; PLECHATY,E.,F.:(1976)
"System for production of neutronics and photonics constants"
UCRL-Report 50400; Vol.15; Part B

HURST, G.,S,; PAYNE, M., G.; KRAMER, S., D.; CHEN, C.,H.:(1980)
" Counting the atoms "
Phys. Today, 33; 24

INGERSON,E.;PEARSON,F.,J.:(1964)
"Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C-method"
Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry,Maruzen,Tokyo; 263

KEITH,M.,L.; WEBER,J.,N.:(1964)
"Carbon and Oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils"
Geochimica et Cosmochimica Acta, 28; 1787

KRÄHENBÜHL, U.:(1982)
persönliche Mitteilungen

KUBIK,P.,W.; KORSCHINEK,G.; NOLTE,E.:(1983)
"Accelerator mass spectrometry with completely stripped ^{36}Cl ions at the Munich postaccelerator"
(zur Veröffentlichung angemeldet bei "Nuclear Instruments and Methods")

LAL,D.; ARNOLD, J.,R.; HONDA,M.:(1960)
"Cosmic-ray production rates of ^{7}Be in Oxygen, and ^{32}P,^{33}P,^{35}S in Argon at mountain altitudes"
Phys. Rev. 118; 1626

LAL, D.; NIJAMPURKAR,V.,N.; RAMA,N.,J.:(1970)
"Silicon-32 hydrology"
In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, WIEN; 847

LANG, H.:(1982)
Persönliche Mitteilungen

LEDERER,C.,M.;SHIRLEY,V.,S.:(1978)
"Table of isotopes"
John Wiley & Sons, New York

LOOSLI, H., H.:(1968)
"Nachweis von ^{39}Ar in atmosphärischem Argon und weitere Grundlagen zu einer Datierungsmethode mit diesem Isotop"
Dissertation Universität Bern

LOOSLI,H.,H.; OESCHGER,H.:(1978)
"Argon-39, Carbon-14 and Krypton-85 measurements in groundwater samples"
Isotope Hydrology, IAEA Vienna; 931

LOOSLI,H.,H.:(1979)
"Eine Altersbestimmungsmethode mit ^{39}Ar"
Habilitationsschrift Universität Bern

LOOSLI,H.,H.:(1980-1983)
Persönliche Mitteilungen

LOOSLI,H.,H.;FORSTER,M.:(1982)
"Ein Beitrag zum Vergleich von ^{39}Ar- und ^{14}C-Konzentrationen in Grundwasser"
in: Beiträge über hydrologische Tacermethoden und ihre Anwendungen"
GSF-Bericht R 290, (1982); 133

LOOSLI,H.,H.:(1983)
"A dating method with ^{39}Ar"
Earth and Planet. Sci. Lett. 63; 51

MALOSZEWSKI,P.; ZUBER,A.:(1982)
"Determining the turnovertime of groundwater systems with the aid of environmental tracers. Models and their applicability"
Journal of Hydrology, 57; 207

MAYER,K.:(1977)
"Entstehung, Eigenschaften und Verteilung der Edelgase und ihrer Isotope"
Schriftenr. geol. Wiss. Berlin, 8; 5

MINISTERIUM FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND BAUWESEN DES SAARLANDES:(1981)
Informationsbroschüre "Wasser"

MOOK,W.,G.:(1972)
"On the reconstruction of the initial ^{14}C content of groundwater from the chemical and isotopic composition"
In: Proc.8th Intern. Conf. Radiocarbon Dating, Wellington, New-Zealand; 342

MOOK,W.,G.:(1976)
"The dissolution-exchange model for dating groundwater with carbon-14"
In: Interpretation of Environmental and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology, IAEA Wien; 213

MOOK,W.,G.:(1979)
"On the carbon isotope fractionation during precipitation of calcium carbonate"
unveröffentlichter Bericht

MOSER,H.; RAUERT,W.:(1980)
"Isotopenmethoden in der Hydrologie"
Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart

MOSER,H.; RAUERT,W.:(1983)
"Determination of Groundwater Movement by means of Environmental Isotopes - State of the Art"
In: IAHS-Symposium, IUGG Assembly, Hamburg, im Druck

MÜNNICH,K.,O.:(1957)
"Messung des ^{14}C-Gehaltes von hartem Grundwasser"
In: Naturwiss., 44; 32

NIESEL,K.:(1978)
"Untersuchungen an Uranvorkommen in Sandsteinen des Saarlandes"
Bergbau in Pfalz, Saarland und Lothringen
Mineralogie 11; 147

OESCHGER,H.;GUGELMANN,A.;LOOSLI,H.,H.;SCHOTTERER,U.;
SIEGENTHALER,U.;WIEST,W.:(1974)
"^{39}Ar-dating of groundwater"
Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, IAEA, Vienna; Vol.II; 179

OSCARSON, E.,E.:(1973)
"Effects of control technology on the projected ^{85}Kr environmental inventory"
Noble Gases Symposium Las Vegas Cd.Nr:7527055; 314

PEARSON,F.,J.:(1965)
"Use of $^{13}C/^{12}C$ ratios to correct radiocarbon ages of materials initially diluted by limestone"
Proc. 6th Int.Conf.Radiocarbon Dating, Pullman, USA

RAUERT,W.:(1980)
"Measurement and hydrological applications of ^{3}H and ^{14}C"
In: Interamerican Symposium on Isotope Hydrology, Bogota; 193

RAUERT, W.:(1980-1983)
Persönliche Mitteilung

REARDON,E.,J.;FRITZ,P.:(1978)
"Computer modelling of groundwater ^{13}C and ^{14}C isotope composition"
Journal of Hydrology, 36; 201

ROETHER,W.:(1967)
"Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct runoff contribution to central european waters"
In: Isotopes in Hydrology, IAEA, Wien; 73

RÖSLER,H.,J.; LANGE,H.:(1965)
"Geochemische Tabellen"
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

RÖSLER,H.,J.; LANGE,H.:(1976)
"Geochemische Tabellen" 2. Auflage
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart

ROZANSKI,K.; FLORKOWSKI,T.:(1978)
"Krypton-85 dating of groundwater"
Isotope Hydrology, IAEA SM 228/51; 949

SALVAMOSER,J.:(1981)
"Vergleich der Altersbestimmung von Grundwasser mit Hilfe des Tritium- und Krypton-85 Gehalts"
Naturwissenschaften, 68; 328

SALVAMOSER,J.:(1982)
"^{85}Kr im Grundwasser - Messmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme"
Dissertation Universität München

SCHAEFFER, O.,A.; ZÄHRINGER, J.:(1966)
"Potassium argon dating"
Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York

SEILER,K.,P.:(1968)
"Grundwasserfließvorgänge im klüftigen und porösen Medium des mittleren Buntsandsteines im Saarland"
Dissertation Universität Tübingen

SEILER,K.,P.:(1980-1983)
persönliche Mitteilungen

SIEGENTHALER,U.:(1971)
"Sauerstoff-18, Deuterium und Tritium im Wasserkreislauf, Beiträge zu Messtechnik, Modellrechnung und Anwendung"
Dissertation Universität Bern

SHUKOLYUKOV,YU.,A.:(1970)
"Delenie jader urana prirode"
Moskva: Atomizdat 1970; 227

SHUKOLYUKOV,YU.,A,; SHARIF-ZADE,V.B.; ASHKINADZE,G.,SH.:(1974)
"Neon isotopes in natural gases"
Geochemistry International, 10; 346

SHUKOLYUKOV,YU.,A.; ASHKINADZE,G.,SH.; VERKHOVSKIJ,A.,B.;
DANG,Y.,M.; KOMAROV,A.,N.; LEVCHENKOV,O.,A.;
OVCHINNIKOVA,G.,V.; PAVSHUKOV,V.,V.; SPRINTSON,V.,D.;
YAKOULEVA,S.,Z.: (1977)
"Isotope studies on the natural nuclear reactor"
Geokhimiya, 7; 976
Übersetzung: ISSN 0016-7029/77/0400-0012

SITTKUS, A.; STOCKBURGER,H.:(1976)
"^{85}Kr als Indikator des Kernbrennstoffverbrauches"
Naturwissenschaften, 63; 266

STANLEY,N.,D.; BENTLEY,H.,W.:(1982)
"Dating groundwater"
aus: "Nuclear and Chemical Dating Techniques"
ACS-Symposium Series 176, American Chemical Society
Washington

STEHN,J.,R.; GOLDBERG,M.,D.; MAGURNO,B.,A.;
WIENER-CASHMAN,R.:(1964)
"Neutron cross sections"
BNL 325, No.2; Vol.1; 2nd Edition

SOKOLOV,V.,A.:(1971)
"Geochimija prirodnych gazov"
Moskva: izd. Nedra 1971

TAMERS,M.,A.;SCHARPENSEEL,H.,W.:(1970)
"Sequential sampling of radiocarbon in groundwater"
Isotope Hydrology, IAEA, Vienna; 241

TAMERS,M.,A.:(1975)
"Validity of radiocarbon dates on groundwater"
Geophys. Survey, 2; 217

TRUESDELL,H.,A.;JONES,B.,F.:(1974)
"Wateq, a computer programm for calculating chemical
equilibria of natural waters"
Jour. Research U.S. Geol.Survey, 2; 233

WEISS, W.; JENKINS, J.:(1980)
"Tritium- Helium-3 dating of natural water "
In: Isotope in der Natur
ZFI Mitteilungen Leipzig, 29; 292

WENDT, J.,W.; STAHL,M.,A.; GEYH,M.,A.; FAUTH,F.:(1967)
"Model experiments for ^{14}C water-age determinations"
In: Isotopes in Hydrology, IAEA, Wien; 321

WERLE,B.:(1978)
"Sedimentologische und geochemische Untersuchungen an der
Bohrung Hargarten/Saar"
Dissertation Universität des Saarlandes

WIEST, W.:(1973)
"Messung von Argon-Isotopen in Luftproben und Vergleich mit Modellrechnungen"
Dissertation Universität Bern

WINSBERG, L.:(1956a)
"The production of chlorine-39 in the lower atmosphere by cosmic radiation"
Geochimica et cosmochimica Acta, 9; 183

WINSBERG,L.:(1956b)
"The detection of chlorine-39 in rain water"
Bull. Res. Counc. of Israel; 5A; 143

WOLF, M.; RAUERT, W.; WEIGEL, F.:(1981)
"Low-level measurement of tritium by hydrogenation of propadiene and gas counting of propane"
Intern. Journal of Appl. Rad. Isotopes, 32; 919

YURTSEVER,Y.;GAT,J.,R.:(1981)
"Stable isotope hydrology
Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle"
IAEA Vienna, Technical Report Series No.210
ISBN 92 0 145281 0

ZITO,R.; DONAHUE,J.,D.; STANLEY,N.,D.; BENTLEY,H.,W.; FRITZ,P.:(1980)
"Possible subsurface production of carbon-14"
Geophysical Research Letters, 7; 235

Lebenslauf

Name:	Markus Forster
Geburtsdatum:	13.02.1952
Geburtsort:	Oberaudorf, Landkreis Rosenheim
Eltern:	Albert Forster, akad. Bildhauer Liselotte Forster, geb. Baesell, akad. Bildhauer
ledig	
1972	Abitur am Gymnasium Pfarrkirchen
WS 1972/73	Studium der Geophysik an der Ludwig -Maximilians-Universität München
WS 1973/74	Studium der Physik an der Ludwig -Maximilians-Universität München
WS 1980	Abschluß als Diplomphysiker
ab 1980	Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München-Neuherberg